Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Wilson Nunes de Almeida Guerra

Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso

Rio de Janeiro

2017

Wilson Nunes de Almeida Guerra

Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutorado, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.ª Dra. Lucia Regina Raddi deAraujo

Prof.ª Dra. Roberta Lourenço Ziolli

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

G934 Guerra, Wilson Nunes de Almeida
Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso. / Wilson Nunes de Almeida Guerra. – 2017.
141 f.

Orientador: Lucia Regina Raddi de Araujo.
Coorientadora: Roberta Lourenço Ziolli

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Fotocatálise – Teses. 2. Pesticidas – Teses. 3. Corante - Teses I. Araujo, Lucia Regina Raddi de II. Ziolli, Roberta Lourenço. – Teses. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 544.526.5

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

_____ _____

Assinatura Data

Wilson Nunes de Almeida Guerra

Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutorado, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 17 de fevereiro de 2017.

Orientadores:

Prof.ª Dra. Lucia Regina Raddi de Araujo

Intituto de Química – UERJ

Prof.ª Dra. Roberta Lourenço Ziolli

Departamento de Ciências Naturais – UNIRIO

Banca Examinadora:

_____

Prof.Antônio Carlos Augusto da Costa

Intituto de Química – UERJ

_____

Dr. Alexandre Barros Gaspar

Instituto Nacional de Tecnologia - INT

_____

Prof.ª Elaine Ferreira Tôrres

Faculdade de Tecnologia – UERJ

_____

Prof.ª Cynthia Fraga Scofield

Instituto de Química – UERJ

_____

Dr. Enrico Mendes Saggioro

Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental - FIOCRUZ

Rio de Janeiro

2017

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Norma e Raimundo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Lucia Regina Raddi de Araujo, minha orientadora, pela paciência, confiança e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho. Aos professores Roberta Lourenço Ziolli, Anabela Souza de Oliveira, Eduardo Lima, Nakedia, Joseane, Débora França de Andrade, LAME (Laboratório Multiusuário de Espectroscopia do IQ-UFF) e ao Dr. Ignácio Maldonado Rubio da Plataforma Solar de Almería, Espanha. Ao NUCAT-COPPE/UFRJ pelas análise de Espectroscopia por Reflentancia Difusa na região UV-Vis. Ao Diego Barros pelas análises de Espectrometria de Absorção Atômica.

Aos laboratórios do INT (Clarissa Perdomo Rodrigues, Priscila de Oliveira Pio Rodrigues, Alexandre Barros Gaspar, Fabiana Magalhães Teixeira Mendes).

Ao Programa de PPGEQ da UERJ, pelo suporte oferecido nas pessoas de coordenadora, secretaria, professores e demais funcionários. Aos amigos que fiz ao longo do curso (Igor Lima, Arnaldo, Fábio Nascimento, Mariana de Paula, Patricia Mendes de Azevedo e Daniela Cruz).

O Instituto Politécnico de Portalegre (IPP) pelo acolhimento durante a minha estadia de 1 ano em Portalegre. À Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTG) por me ter proporcionado a oportunidade de realizar a parte experimental do trabalho de doutoramento. Ao Diretor da ESTG-IPP, Prof. Paulo Brito. Também o meu obrigado especial à Engª Paula Rodrigues do Laboratório de Química e Bioquímica da ESTG-IPP, pela amizade e por aliviar a tensão nos momentos de trabalho árduo. Muito obrigado!!! Por fim, todos os funcionário do ESTG-IPP (setor de informática, biblioteca, administração, segurança, limpeza da instituição e do restaurante, etc).

Um agradecimento especial a minha família pelo apoio constante e o amor incondicional. Ao meu pai, que sempre foi meu maior exemplo, por seu constante incentivo para eu estudar e me dedicar ao que gosto de verdade, pela paciência incomensurável e por estar presente em minha vida desde sempre.

Em especial a Ana Luiza da Fonseca Carvalho pela amizade sincera, pelo carinho e imensa ajuda no decorrer deste período.

Às agências financiadoras Capes, por permitir o custeio da bolsa de estudos, CNPq e Faperj, pelo apoio financiamento dos projetos de pesquisa em que esse trabalho se insere.

E todos aqueles que não tenha sido citado nominalmente mas contribuíram para realização desse trabalho, muito obrigado!

Tudo parece impossível até que seja feito.

Nelson Mandela

RESUMO

GUERRA, Wilson Nunes de Almeida. *Desempenho de dióxido de titânio dopado com ferro na fotodegradação de pesticidas ou corante em meio aquoso*. 2017. 141 f. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Neste trabalho, foram avaliadas as degradações do corante Índigo Carmim (IC) e dos pesticidas comerciais Tamaron (princípio ativo metamidofós) e Lannate (princípio ativo metomil), utilizando Fe/TiO_2 em processo fotocatalítico sob a radiação visível e/ou solar. Catalisadores de Fe/TiO_2 foram preparados pela impregnação do TiO_2 P25 comercial não calcinado (Ti) ou calcinado a 500ºC (Ti500) utilizando os sais $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e $FeCl_3.6H_2O$. Os materiais obtidos foram tratados por secagem a 100ºC, e algumas amostras submetidas à calcinação a 500ºC, sendo estas últimas denominadas por TiFe(X)500 ou Ti500Fe(X)500, em que X = N ou Cl, dependendo do sal precursor de ferro utilizado. O corante IC foi utilizado preliminarmente em diferentes condições experimentais, visando à seleção dos catalisadores mais promissores. Além da fotocatálise, outros tratamentos como fotólise e adsorção, além das associações H_2O_2/Vis, catalisador/H_2O_2 (no escuro) e o processo foto-Fenton (catalisador/H_2O_2/Vis) também foram testados com o corante IC. A toxicidade da solução do corante foi avaliada por uso de sementes de alface (*Lactuca sativa*). Os melhores resultados de descoloração do corante IC por fotocatálise foram obtidos com a maior concentração de catalisador testada (0,1 g L^{-1}) e por um tempo total de irradiação de luz visível de 300 min, na seguinte ordem: TiFe(Cl) > Ti = TiFe(N) > TiFe(Cl)500 > TiFe(N)500. Para o processo foto-Fenton e com a mesma concentração de catalisador, os resultados mais promissores foram com os catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) e por um tempo bem menor de 50 minutos. No entanto, as soluções do corante após processo foto-Fenton apresentaram elevada toxicidade mesmo por continuação do processo por até 300 minutos, ao contrário do processo fotocatalítico que demonstrou gerar produto com baixa toxicidade. Para ambos os pesticidas, a concentração ótima de catalisador foi 1 g L^{-1}. A eficiência de fotodegradação do metamidofós seguiu a seguinte ordem: Ti > TiFe(N) > TiFe(Cl) > TiFe(N)500 > TiFe(Cl)500 após 300 min de exposição à radiação visível. Resultados superiores foram alcançados sob a luz solar após 180 min de reação. A degradação do metomil foi quase completa para os catalisadores tratados a 100ºC e após 180 min de exposição à radiação visível e resultados bastante eficazes (cerca de 50% de degradação) e rápidos foram alcançados através do uso da luz solar por 60 min. Os melhores catalisadores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, adsorção/dessorção de N_2, espectroscopia por absorção atômica, espectroscopia de refletância difusa UV-Vis e potencial zeta. Os difratogramas das amostras impregnadas com ferro não indicaram mudanças estruturais significativas em relação ao Ti. As dopagens com Fe provocaram a redução dos valores de área específica em relação ao Ti. Os resultados de DRS mostraram que as energias de *band gap* das amostras dopadas com ferro foram inferiores ao Ti. Portanto, a impregnação com íons ferro contribuiu para a mudança da *band gap* do fotocatalisador para a região do visível. Verificou-se uma correlação entre o potencial zeta e a capacidade de degradação dos compostos testados. Os resultados mostraram que os catalisadores Fe/TiO_2 tratados a baixa temperatura (100ºC) são eficientes na fotodegradação de compostos recalcitrantes, como pesticidas e corantes.

Palavras-chave: Fotocatálise. Foto-Fenton. Pesticidas. Corante. TiO_2.

ABSTRACT

GUERRA, Wilson Nunes de Almeida. *Performance of iron doped titanium dioxide in photodegradation of pesticides or dye in aqueous medium.* 2017. 141 f. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In this work, the degradation of Indigo Carmine (IC) dye and commercial pesticides Tamaron (active ingredient methamidophos) and Lannate (active ingredient methomyl) were evaluated using Fe/TiO_2 in a photocatalytic process under visible and/or solar radiation. Fe/TiO_2 catalysts were prepared by impregnation of uncalcined (Ti), or calcined (Ti500), commercial TiO_2 P25 using $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ and $FeCl_3.6H_2O$ salts. The materials were treated by drying at 100°C, some samples being subjected to calcination at 500°C, the latter being named by TiFe(X)500 or Ti500Fe(X)500, where X = N or Cl, depending on the precursor iron salt used. The IC dye was used preliminarily in different experimental conditions, aiming at the selection of the most promising catalysts. In addition to photocatalysis, other treatments, such as photolysis and adsorption, as well as H_2O_2/Vis, catalyst/H_2O_2 (in the dark) and photo-Fenton processes (catalyst/H_2O_2/Vis), were also tested with the IC dye. The toxicity of the dye solution was evaluated by the use of lettuce seeds (*Lactuca sativa*). The best results of discolouration of the IC dye by photocatalysis were obtained with the highest concentration of catalyst tested (0.1 g L^{-1}) and for a total visible light irradiation time of 300 min, in the following order: TiFe(Cl) > Ti = TiFe(N) > TiFe(Cl)500 > TiFe(N)500. For the photo-Fenton process, and the same catalyst concentration, the most promising results were obtained with the TiFe(N) and TiFe(Cl) catalysts and with irradiation for less than 50 minutes. However, after photo-Fenton process, the solutions of the dye showed high toxicity even proceeding for up to 300 minutes, unlike the photocatalytic process that was shown to produce products with very low toxicity. For both pesticides, the optimum concentration of catalyst was 1 g L^{-1}. After 300 min exposure to visible radiation, the methamidophos photodegradation efficiency follows the following order: Ti > TiFe(N) > TiFe(Cl) > TiFe(N)500 > TiFe(Cl)500. Superior results were achieved under sunlight after 180 min of reaction. Using the catalysts treated at 100°C, the degradation of methomyl was almost complete after 180 min of visible radiation exposure, and fairly effective (about 50% degradation) with rapid (60 minutes) results were achieved by using sunlight. The best catalysts were characterized using X-ray diffraction, adsorption/desorption of N_2, atomic absorption spectroscopy, UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and zeta potential. The diffractograms of the iron-impregnated samples did not indicate significant structural changes in relation to Ti. Iron doping reduced the specific area values in relation to Ti. The DRS results showed that the energy band gap of the Fe doped samples were lower than Ti undoped. Therefore, impregnation with iron ions contributed to photocatalysts' band gap change to the visible region. There was a correlation between the zeta potential and the degradability of the compounds tested. The results showed that Fe/TiO_2 catalysts treated at low temperature (100°C) are efficient in the photodegradation of recalcitrant compounds, such as pesticides and dyes.

Keywords: Photocatalysis. Photo-Fenton. Pesticides. Dye. TiO_2.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
C.I.	*Colour Index*
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Biológica de Oxigênio
ddp	Diferença de Potencial
DRS	Espectroscopia por Refletância Difusa
DRX	Difração de Raios-X
FOA	*Food and Agriculture Organization of the United Nations*
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IC	Índigo Carmim
NF	Nanofiltração
OR	Osmose Reversa
OI	Osmose Inversa
PZ	Potencial Zeta
POA	Processo Oxidativo Avançado
OH•	Radical Hidroxila
$HO_2^{\bullet}$	Radical Hidroperoxila
SINDIVEG	Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal
UF	Ultrafiltração
UV	Radiação Ultravioleta (UV-A: em 315-400 nm; UV-B: 280-315 nm)
VIS	Radiação Visível

LISTA DE SÍMBOLOS

$O_2^{\bullet-}$	Ânion superperóxido
λ	Comprimento de onda
h	Constante de Planck
ddp	Diferença de Potencial
ν	Frequência
$F(R_\infty)$	Função de Kubelka-Munk
h^+	Lacuna ou vacância eletrônica

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1-	Vendas de defensivos agrícolas por classe no período de 2011–2015.....	20
Figura 1 -	Vendas de defensivos agrícolas por monocultura e estado no ano de 2015.....	21
Tabela 1-	Classificação de periculosidade ambiental do produto.....	22
Figura 2 -	Estrutura química geral dos pesticidas organofosforados.....	23
Figura 3 -	Estrutura molecular do ingrediente ativo metamidofós	24
Figura 4 -	Representação estrutural genérica dos carbamatos.....	26
Figura 5 -	Estrutura molecular do pesticida metomil.....	27
Figura 6 -	Exemplo de tintura de algodão por um corante reativo.....	29
Figura 7 -	Estrutura molecular do corante Índigo Carmim.....	31
Tabela 2-	Potencial redox padrão de alguns oxidantes.....	38
Tabela 3-	Classificação dos POAs segundo o sistema catalítico.....	39
Figura 8 -	Mecanismo geral de fotocatálise.....	40
Figura 9 -	Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.....	48
Tabela 4-	Propriedades físicas e estruturais das poliformas do TiO_2.....	48
Tabela 5-	Especificação e características de alguns TiO_2 comerciais.....	49
Figura 10 -	Os processos de recombinação no TiO_2.....	50
Figura 11 -	Estratégia para reduzir a taxa de recombinação do TiO_2: dopagem com átomos de metais na superfície do semicondutor.....	51
Figura 12 -	Estratégia para reduzir o efeito da recombinação do TiO_2: associação do TiO_2 com outros semicondutores.....	51
Figura 13 -	Associação do TiO_2 com nanopartícula de prata.....	54
Tabela 6-	Principais estudos empregando o sistema Fe/TiO_2 como agente fotocatalítico no tratamento de efluentes líquidos.....	58
Figura 14 -	Representação da estrutura da DCE de acordo com a teoria de Stern.....	63
Tabela 7-	Identificação dos catalisadores através de códigos.....	67
Figura 15 -	A medição do potencial zeta no analisador de nanopartícula.....	71
Figura 16 -	Fotografia do aparato experimental fotocatalítico sob luz visível, constituído do reator e da lâmpada de vapor de mercúrio (sistemas fotocatalíticos independentes).....	73
Figura 17 -	Sistema reacional utilizado nos experimentos fotoquímicos sob radiação solar.....	74
Figura 18 -	Difratogramas de raios X do suporte e dos catalisadores de Fe/TiO_2.....	83
Tabela 8-	Resumo das propriedades do TiO_2 puro e impregnado com ferro.....	84
Figura 19 -	Resultados de DRS-UV/Vis dos catalisadores.....	85
Figura 20 -	Espectro eletrônico UV-Vis do corante IC, em água.....	87
Figura 21 -	Espectros eletrônicos da solução inicial do corante IC e após a exposição da radiação artificial visível ao longo do tempo.....	88

Figura 22 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti..... 89
Figura 23 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti500..... 89
Figura 24 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(Cl)..... 89
Figura 25 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(N)..... 90
Figura 26 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(Cl)500..... 90
Figura 27 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(N)500..... 90
Figura 28 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti500Fe(Cl)500..... 91
Figura 29 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti500Fe(N)500..... 91
Tabela 9- Remoção de cor do corante IC após aplicação da fotocatálise por 5h. 92
Figura 30 - Estudo da remoção da cor do corante IC utilizando associação catalisador/H_2O_2, durante 50 minutos (no escuro)..... 95
Figura 31 - Espectros eletrônicos UV-Vis do corante IC antes e após o tratamento utilizando a associação H_2O_2/Vis por 50 minutos..... 96
Figura 32 - Espectros eletrônicos da solução do corante IC antes e após tratamento utilizando a associação Ti/H_2O_2/Vis, no decorrer de 50 minutos..... 97
Figura 33 - Espectros de absorção da solução do corante IC usando o processo foto-Fenton..... 98
Figura 34 - Evolução da concentração normalizada do corante IC..... 100
Tabela 10- Concentração de ferro no meio reacional após 300 min de reação foto-Fenton com o corante IC..... 100
Figura 35 - Avaliação do aspecto das sementes de alface após 5 dias de incubação... 103
Figura 36 - Avaliação do IG das sementes de *Lactuca sativa* com CN, solução inicial do corante IC e soluções após os processos de fotocatálise e foto-Fenton utilizando os catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) após 300 minutos sob a radiação visível..... 104
Figura 37 - Avaliação da eficiência de fotodegradação do princípio ativo metamidofós utilizando 1 g L^{-1} de catalisador e luz visível..... 106
Figura 38 - Evolução da eficiência de fotodegradação do princípio ativo metamidofós utilizando radiação solar e a concentração de 1 g L^{-1} de cada fotocatalisador..... 108
Figura 39 - Resultados de fotocatálise do pesticida metomil sob radiação visível utilizando 1 g L^{-1} de catalisador..... 110
Figura 40 - Evolução da razão entre as concentrações do ingrediente ativo metomil com o tratamento por fotocatálise pela exposição à radiação solar por 240 minutos utilizando 1 g L^{-1} dos catalisadores Ti, TiFe(Cl) e TiFe(N). 112

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	15
1	**OBJETIVOS**.....	18
2	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....	19
2.1	**Pesticidas**.....	19
2.1.1	Pesticidas Organofosforados.....	22
2.1.1.1	O inseticida metamidofós.....	24
2.1.2	Pesticidas carbamatos.....	26
2.1.2.1	O inseticida metomil.....	26
2.2	**Corantes**.....	27
2.2.1	Corantes Indigóides.....	30
2.3	**Tratamento de efluentes liquidos contendo pesticidas e corante**.....	31
2.3.1	Tratamento primário.....	33
2.3.2	Tratamento secundário.....	33
2.3.3	Tratamento terciário.....	34
2.4	**Processos Oxidativos Avançados**.....	36
2.4.1	A Fotocatálise Heterogênea.....	39
2.4.2	Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).....	41
2.4.3	H_2O_2 em combinação da radiação.....	42
2.4.4	Processos Fenton e foto-Fenton.....	42
2.5	**Semicondutores**.....	45
2.6	**Dióxido de titânio (TiO_2)**.....	47
2.7	**Dopagem do dióxido de titânio**.....	52
2.7.1	Dopagem com metais.....	52
2.7.1.1	Dopagem de TiO_2 com ferro.....	55
2.8	**Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta**.....	63
3	**MATERIAIS E MÉTODOS**.....	65
3.1	**Síntese de Catalisadores Fe/TiO_2**.....	65

3.2 **Caracterização dos catalisadores**..... 67

3.2.1 Caracterização Estrutural..... 68

3.2.2 Caracterização Textural..... 68

3.2.3 Espectroscopia por refletância difusa na região UV-VIS (DRS/UV-Vis)..... 69

3.2.4 Espectroscopia por absorção atômica (AA)..... 70

3.2.5 Potencial Zeta (PZ)..... 70

3.3 **Substâncias utilizadas nos testes fotoquímicos**..... 71

3.3.1 Corante Indigo Carmim (IC)..... 71

3.3.2 Produto comercial Tamaron..... 72

3.3.3 Produto comercial Lannate..... 72

3.4 **Unidades experimentais**..... 73

3.4.1 Sistema fotocatalítico com luz visível..... 73

3.4.2 Sistema fotocatalítico com radiação solar..... 74

3.5 **Estudos de degradação com o corante IC**..... 75

3.5.1 Testes fotocatalíticos (catalisador/Vis)..... 75

3.5.2 Sistema Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis..... 75

3.5.3 Fitotoxicidade (teste de germinação)..... 76

3.6 **Estudo de degradação dos produtos comerciais Tamaron e Lannate**..... 77

3.6.1 Testes fotocatalíticos no visível..... 77

3.6.2 Degradação utilizando radiação solar..... 78

3.7 **Monitoramento do Processo Fotoquímico**..... 78

3.7.1 Análise por Espectrofotometria UV-Vis..... 79

3.7.2 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)..... 80

4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 82

4.1 **Caracterização dos Catalisadores**..... 82

4.1.1 Análises estrutural, textural e química..... 82

4.2 **Estudo de degradação do corante Indigo Carmim (IC)**..... 86

4.2.1 Fotólise (Vis)..... 87

4.2.2 Fotocatálise (Catalisador/Vis)..... 88

4.2.3 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)..... 94

4.2.3.1 Catalisador/H_2O_2 (no escuro)..... 94
4.2.3.2 Processo H_2O_2/Vis..... 96
4.2.3.3 Processo TiO_2/H_2O_2/Vis..... 97
4.2.3.4 Sistema Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis..... 98
4.2.4 Comparação entre os Processos Oxidativos Avançados (POAs)..... 100
4.2.5 Teste de toxicidade..... 102
4.3 **Produto comercial Tamaron (Metamidofós)**..... 105
4.3.1 Curva analítica do método do azul de molibdênio para o metamidofós..... 105
4.3.2 Estudo de degradação do produto comercial Tamaron (princípio ativo metamidofós)..... 106
4.3.3 Experimento com exposição à radiação solar..... 107
4.4 **Estudo de degradação do produto comercial Lannate (princípio ativo Metomil)**..... 109
4.4.1 Curva analítica do ingrediente ativo metomil..... 109
4.4.2 Estudos de degradação do metomil sob radiação visível..... 110
4.4.3 Estudos de degradação do metomil sob radiação solar..... 111
CONCLUSÕES..... 114
REFERÊNCIAS..... 117
APÊNDICE A - Curvas analíticas..... 136
APÊNDICE B - Monitoramento da remoção da cor do corante IC..... 137
APÊNDICE C - Monitoramento da temperatura das soluções contendo pesticidas e as medidas das intensidades da radiação solar..... 141

INTRODUÇÃO

Os poluentes orgânicos sintéticos gerados pelas indústrias têxteis (contendo corantes) e agrícolas (contendo pesticidas) têm sido identificados como compostos problemáticos em âmbito mundial, sobretudo quando dispostos de maneira inadequada no meio ambiente, tanto em termos de número de substâncias como no que se refere aos seus possíveis efeitos nos organismos vivos (AGORKU *et al*., 2015; SILVA *et al*., 2016; BERBERIDOU *et al*., 2016).

Em geral, os problemas de contaminação pelos pesticidas nas águas superficiais e subterrâneas provêm não só da rotina das práticas agrícolas, mas também de efluentes lançados pelas indústrias agrícolas nos córregos decorrentes da limpeza ou tratamento de frutas e vegetais pós-colheita (DEVIPRIYA; YESODHARAN, 2005; REDDY; KIM, 2014). Estes pesticidas podem causar danos à saúde humana, principalmente para as populações rurais e/ou urbanas que utilizam tais águas para abastecimento (PARREIRA *et al*., 2001). Cabe ressaltar que tais substâncias são comprovadamente carcinogênicas (SPADATTO *et al*., 2004; BERBERIDOU *et al*., 2016) e sofrem bioacumulação nos indivíduos e inclusive biomagnificação nas cadeias alimentares (NAVARRO *et al*., 2009; REDDY; KIM, 2014).

Em relação aos corantes, a principal fonte de contaminação é proveniente do setor de processamento têxtil em que pelo menos 15% do total de corantes usados são perdidos nos processos de tingimento, gerando uma grande quantidade de águas residuais contendo estes corantes (SILVA *et al*., 2016). Por sua vez, esses efluentes têxteis têm sido identificados por apresentarem elevada carga orgânica, cor acentuada e compostos químicos tóxicos (GEADA, 2006; SAGGIORO *et al*., 2016).

Em razão dos processos convencionais de tratamento (coagulação/sedimentação, adsorção, tratamento biológico, dentre outros) apresentarem baixo desempenho (UMUKORO *et al*., 2015; ALALM *et al*., 2015) na degradação de corantes e pesticidas como poluentes, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA) como alternativa para controlar e remediar ambientes contaminados por diversos tipos de poluentes recalcitrantes e/ou não biodegradáveis.

O princípio dos POA consiste na formação dos radicais hidroxila (OH•) que têm capacidade de degradar, de forma não seletiva, uma vasta gama de compostos químicos.

Entre os POAs, se destacam o uso do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), os sistemas fenton e foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea que tem sido consideravelmente pesquisada nas últimas décadas (GAYA; ABDULLAH, 2008; SACCO *et al*., 2016).

O emprego do H_2O_2 em combinação com a radiação ultravioleta ou visível pode produzir os OH• através da cisão homolítica da molécula de peróxido. Enquanto que no sistema fenton ocorre a geração de OH• por meio da ativação de H_2O_2 por íons ferro (Fe^{3+}) presentes no meio aquoso. Este processo tem sido utilizado com sucesso no tratamento de águas e efluentes contendo corantes e pesticidas (DIAS *et al*., 2016; SREEJA; SOSAMONY *et al*., 2016; HASSAN *et al*., 2016).

O processo de fotocatálise heterogênea é uma tecnologia avançada para o tratamento de alguns efluentes industriais que tem mostrado bons resultados (OLIVEIRA, 2008; CRUZ *et al*., 2010). Este processo é caracterizado pelo uso de semicondutores que, ao serem irradiados por luz ultravioleta ou visível, geram vacâncias (ou lacunas, h^+) positivas ao promover um elétron da sua banda de valência (BV) para a banda de condução (BC).

Esse par elétron-lacuna (e^-/h^+) pode se recombinar ou interagir separadamente com algumas moléculas. As lacunas da banda de valência podem oxidar moléculas de água ou íons hidróxido adsorvidos na superfície do semicondutor para produzir OH•. Na banda de condução, os elétrons que se encontram na superfície do catalisador podem reduzir o oxigênio molecular a ânions superperóxidos ($O_2^{\bullet}$). Tanto os $OH^{\bullet}$ quanto os $O_2^{\bullet}$ são poderosos agentes oxidantes, podendo oxidar uma série de substâncias (YALÇIN *et al*., 2010; YAHIAT *et al*., 2011).

Diferentes semicondutores vêm sendo testados no processo de degradação de poluentes por fotocatálise heterogênea. Entre estes, destaca-se o dióxido de titânio (TiO_2 P25), que é amplamente utilizado devido ao seu baixo custo e sua alta estabilidade (YALÇIN *et al*., 2010; DOBROSZ-GÓMEZ et al., 2015).

Embora o TiO_2 seja considerado como o melhor semicondutor para processos fotocatalíticos, o seu alto valor da energia de *band gap* restringe a sua utilização apenas à região UV (correspondente a cerca de 5% do espectro solar) (CHENG *et al*., 2014). Além disso, um fator que diminui a eficiência do processo fotocatalítico é a recombinação do elétron com a lacuna, antes mesmo de ocorrer a reação com o poluente.

A dopagem promove o aparecimento de novos níveis de energia entre as bandas de valência e de condução do TiO_2, diminuindo o espaçamento entre as bandas (redução

do valor de *band gap*), o que resulta no deslocamento da banda de absorção desse semicondutor para regiões de menor energia (região do visível). Além disso, pode, em muitos casos, reduzir o processo de recombinação do par elétron-lacuna do TiO_2 em processos fotocatalíticos.

Em função disso, os estudos de dopagem têm se intensificado no sentido de elucidar essas dificuldades e, consequentemente, melhorar a atividade fotocatalítica por incorporação de íons ao TiO_2 (TAYADE *et al*., 2006; DOBROSZ-GÓMEZ *et al*., 2015; BIRBEN *et al*., 2016).

Pela pesquisa bibliográfica realizada, há poucos estudos que aplicam a fotocatálise heterogênea com Fe/TiO_2 na degradação de corantes e de pesticidas comerciais sob as radiações visível ou solar. O uso de uma baixa temperatura (100°C) no tratamento térmico do sistema Fe/TiO_2 também é um diferencial do presente estudo. Além disso, observou-se uma possibilidade de usar o H_2O_2 em combinação com o Fe/TiO_2 (TiO_2 P25 impregnado com os sais cloreto ou nitrato férrico) sob a radiação visível como uma alternativa de processos oxidativos avançados não encontrada na pesquisa realizada.

1. **OBJETIVOS**

O principal objetivo da pesquisa foi sintetizar catalisadores de Fe/TiO_2 a partir da impregnação do TiO_2 P25 comercial com os sais de cloreto e nitrato férrico e avaliar seus desempenhos nas degradações individuais de corante e pesticidas comerciais presentes em meio aquoso. Visando comparar diferentes processos oxidativos, os materiais sintetizados foram utilizados em combinações com radiações (fotocatálise heterogênea sob radiações visível e solar) e peróxido de hidrogênio (Fenton). Ensaios de toxicidade realizados com o corante também foram usados para comparar os processos Fenton e fotocatalítico. Foram utilizadas algumas técnicas de caracterização (DRX, adsorção N_2, espectroscopia por absorção atômica, DRS/UV-Vis e potencial zeta) visando justificar as diferenças observadas nos testes de fotodegradação.

2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

2.1 **Pesticidas**

Pesticidas, defensivos agrícolas, praguicidas, remédios de plantas e venenos são algumas das inúmeras terminologias adotadas para denominar um grupo de substâncias químicas. O termo “pesticida” apresenta algumas divergências entre diferentes grupos: as indústrias os chamam de defensivos agrícolas, os ambientalistas de agrotóxicos e os agricultores e químicos de pesticidas (COSTA, 2013).

De acordo com a *Food and Agriculture Organization* (FOA), os pesticidas são substâncias ou misturas de substâncias para controlar, prevenir, destruir, repelir ou atrair qualquer organismo biológico considerado como uma praga. O termo “praga” inclui insetos, camundongos e outros animais, ervas daninhas e fungos, entre outros (KARASALI; MARAGOU, 2016).

No entanto, os pesticidas também são aplicados no controle de enfermidades que levam a mortes de seres humanos em função de doenças transmitidas por insetos e roedores que os transportam, por exemplo, febre amarela, doença de Chagas, malária, dengue e encefalites, especialmente nos países tropicais (GALLI *et al*., 2006; KARASALI; MARAGOU, 2016).

Uma das classificações mais típicas dos pesticidas é baseada no tipo de praga contra a qual são utilizados. As principais categorias são os herbicidas, inseticidas e fungicidas, que são aplicados para matar ervas daninhas, insetos e fungos, respectivamente. Outros tipos de pesticidas são rodenticidas, bactericidas, nematicidas e acaricidas, assim como os reguladores do crescimento (KARASALI; MARAGOU, 2016).

As formulações de pesticidas são constituídas de ingredientes ativos e inertes. O termo “ingrediente ativo” refere-se ao(s) componente(s) de uma formulação usada para descrever os compostos responsáveis pela direta ou indireta atividade biológica contra pragas e doenças ou na regulação metabolismo/crescimento. O mesmo ingrediente ativo pode ser comercializado sob diferentes formulações e diversos nomes comerciais, e também podemos encontrar produtos com mais de um ingrediente ativo (MULLIN, 2015; KARASALI; MARAGOU, 2016).

Quadro1 – Vendas de defensivos agrícolas por classe no período de 2011–2015.

CATEGORIA	VALOR (US$ MILHÕES)					VARIAÇÃO PERCENTUAL			
	2011	2012	2013	2014	2015	2015/2011	2015/2012	2015/2013	2015/2014
Total	8.488	9.710	11.454	12.249	9.608	13,20	-1,05	-16,12	-21,56
Inseticidas	2.945	3.607	4.554	4.893	3.171	7,67	-12,09	-30,37	-35,19
Herbicidas	2.743	3.135	3.739	3.903	3.086	12,50	-1,56	-17,46	-20,93
Outros	375	398	450	429	347	-7,47	-12,81	-22,89	-19,11
Acaricidas	110	101	119	117	103	-6,36	1,98	-13,45	-11,97
Fungicidas	2.315	2.469	2.592	2.907	2.901	25,31	17,50	11,92	-0,21

Fonte: SINDIVEG, 2016.

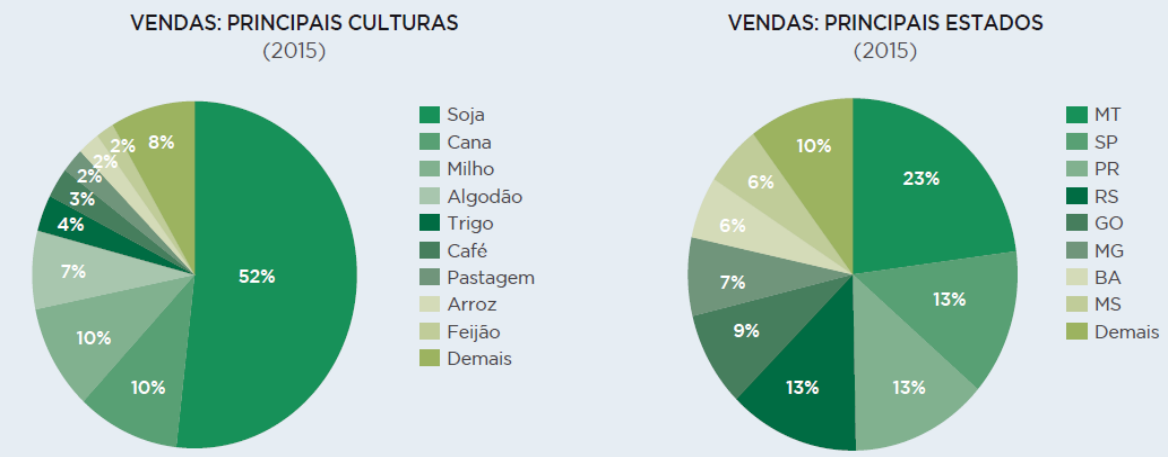
De acordo com dados obtidos pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), em 2015, o Brasil continua a ocupar (desde 2008) a posição de maior consumidor de pesticida do mundo. No entanto, o volume total das importações de defensivos agrícolas apresentou uma queda em relação ao ano anterior, atingindo 392.526 toneladas. Dados de 2015, sobre o balanço oficial anual do setor registraram uma redução de 21,56% em relação ao ano de 2014, totalizando 9,6 bilhões de dólares, como mostra a Quadro 1 (SINDIVEG, 2016).

Os inseticidas continuam sendo a classe mais comercializada (Quadro 1), porém, em 2015, apresentou uma redução na variação percentual de 35,19% nas vendas, apesar da demanda crescente do uso destes grupos em tratamento de sementes e no campo, devido ao número crescente de pragas. Isto se explica pelo fato do mercado de agroquímicos como um todo está perdendo para a comercialização ilegal de produtos. Estudos atuais apontam que o contrabando pode atingir até 20% das vendas de defensivos agrícolas no Brasil (SINDIVEG, 2016).

O crescente consumo dos pesticidas deve continuar por muitos anos, por causa do crescimento demográfico no Planeta e a demanda de alimentos cada vez maior. Além disso, devido à urbanização, temos menos área cultivável, o que exige o máximo rendimento por m^2 de área (TANKIEWICZ *et al*., 2011; CARNEIRO *et al*., 2015).

Nota-se, na Figura 1, que as maiores utilizações de pesticidas coincidem com as regiões de maior intensidade de monocultura de soja, cana, milho e algodão. Mato Grosso é o maior consumidor de pesticidas, representando 23%, seguido de São Paulo, Paraná e Rio Grande do Sul (13%), Goiás (9%), Minas Gerais (7%), Bahia e Mato Grosso do Sul (6%). Os demais estados juntos consumiram 10% do total, segundo SINDIVEG (2016).

Figura 1 – Vendas de defensivos agrícolas por monocultura e estado no ano de 2015.



Fonte: SINDIVEG, 2016.

No entanto, o consumo elevado destes produtos agrícolas tem ocasionado, sobre a saúde e o meio ambiente, problemas relacionados à contaminação que podem ocorrer através de contatos direto e indireto. Trabalhadores agrícolas e fazendeiros sofrem altos níveis de exposição a estes produtos devido à ignorância geral dos riscos e baixa instrução para seguir a advertência de produtos perigosos desenvolvida pelas indústrias químicas e agências regulatórias (PEDLOWSKI *et al*., 2012; CARNEIRO *et al*., 2015).

Um determinado pesticida apresenta potencial de periculosidade ambiental baseado nas propriedades físico-químicas e no grau de toxicidade (Tabela 2) exibido por esse composto na natureza. A classificação do grau de periculosidade leva em conta o quanto o produto se acumula em tecidos vivos; se persiste por muito tempo no ambiente, e se consegue se deslocar pelo solo, ar ou água. As contaminações e intoxicações por exposição aos pesticidas estão associadas a mutações, câncer, más-formações em fetos ou embriões, podendo colocar em risco a reprodução de aves e de mamíferos (REBELO *et al*., 2010; CARNEIRO *et al*., 2015; FABIAN; BINDER, 2015).

Tabela 1 – Classificação de periculosidade ambiental do produto.

Classe	Classificação do produto
I	Altamente Perigoso
II	Muito Perigoso
III	Perigoso
IV	Pouco Perigoso

Fonte: Portaria Normativa nº 84 do IBAMA, 1996; *apud* REBELO *et al*., 2010.

De acordo com a Portaria Normativa nº 84 do IBAMA (1996), todos os pesticidas e afins registrados no país são classificados em uma dessas quatro categorias (Tabela 1) que têm a principal função de prevenir e/ou proteger o ambiente dos possíveis danos causados por estes agentes químicos. Quanto menor o número da classe, maior será o perigo de dano ambiental quando da sua utilização (REBELO *et al*., 2010).

Os pesticidas compreendem uma larga variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais, modos de ação, biotransformação e eliminação. Algumas classes químicas são compostas por organoclorados, carbamatos, organofosforados, piretróides, derivados de ureia, bipiridílios e nitrocompostos, sendo que alguns deles podem causar risco à saúde e ao ambiente (GALLI *et al*., 2006; COSTA, 2013; KARASALI; MARAGOU, 2016).

A seguir, são apresentadas informações sobre os pesticidas organofosforados e carbamatos, duas das classes químicas que serão alvo da presente pesquisa.

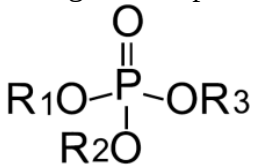
2.1.1 Pesticidas Organofosforados

Durante a Idade Média, os alquimistas sintetizaram os primeiros compostos organofosforados, tornando-se bastante difundido o seu estudo no início do século 19, por Lassaigne, em 1820, com a esterificação do ácido fosfórico. Somente 25 anos mais tarde, Tirnard e colaboradores desenvolveram trabalhos envolvendo a síntese de vários derivados de fosfinas, intensificando as investigações dos compostos fosforados (DOS SANTOS *et al*., 2007; CARNEIRO *et al*., 2015).

A partir da década de 1940, os inseticidas organofosforados representavam um avanço sobre os inseticidas organoclorados aos quais os insetos já apresentavam resistência. Muitos dos inseticidas organofosforados começaram a ser utilizados em grande escala durante a Segunda Guerra Mundial, a fim de proteger os soldados das pragas transmissoras da doença do sono, malária, dentre outras (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012; CARNEIRO *et al*.,2015).

Os pesticidas organofosforados possuem, em suas estruturas, um átomo central de fósforo pentavalente ligado a um átomo de oxigênio ou enxofre por uma dupla ligação (Figura 2). Assim, o átomo de fósforo na estrutura química dos organofosforados é polarizável e os radicais R1O e R2O podem ser dois grupos metóxi (-OCH_3) ou etóxi (-OCH_2-CH_3) unidos ao átomo de fósforo por uma ligação simples. Enquanto que o grupo R3 é o mais complexo, conectado ao átomo de fósforo, usualmente através de oxigênio ou enxofre mediante uma ligação simples (BAIRD; CANN, 2011; CARDONA, 2011; CARNEIRO *et al*., 2015).

Figura 2 – Estrutura química geral dos pesticidas organofosforados.



Fonte: modificado de CARNEIRO *et al*.,2015.

Além disso, os compostos organofosforados que contêm uma unidade na forma “tio” (P=S) convertem-se, no interior do inseto, nas moléculas correspondentes com uma unidade P=O, que são mais tóxicas, porém têm a desvantagem de menor estabilidade e menor capacidade de penetração no inseto. Essa ligação (P=O) possibilita maior transferência de elétrons do fósforo para o oxigênio, resultando em cargas mais intensas nos dois elementos e, como consequência, em interações mais fortes entre o organofosforado e o centro esterásico da enzima acetilcolinesterase (CARDONA, 2011; BAIRD; CANN, 2011; CARNEIRO *et al*., 2015).

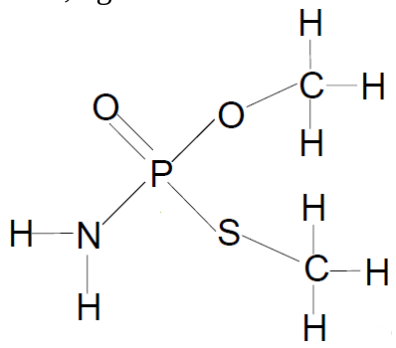
Estes pesticidas são menos persistentes no ambiente do que os organoclorados, contudo, possuem efeito tóxico mais agudo para os seres humanos e outros mamíferos,

pois são inibidores da enzima acetilcolinesterase, essencial para a transmissão de impulsos nervosos (GALLI *et al*., 2006; FARAG *et al*., 2012; MULLIN, 2015).

2.1.1.1 O inseticida metamidofós

Metamidofós ($C_2H_8NO_2PS$; O,S-dimetilfosforamidotioato) é um inseticida organofosforado extremamente tóxico (classe toxicológica I - ANVISA) com ação por contato e ingestão. A estrutura molecular do metamidofós na forma não hidrolisada é ilustrada na Figura 3. No Brasil, esse inseticida era comercializado sob outros nomes, entre eles: Tamaron BR (Bayer), Hamidop 600 (Arysta), Metamidofós Fersol 600 (Fersol), Metafós (Milenia), Metasip (Sipcam Agro), Dinafos (Cheminova) (LONDRES, 2011, CARDONA, 2011).

Figura 3 – Estrutura molecular do ingrediente ativo metamidofós na sua forma não hidrolisada, com massa molar 141,1 g mol^{-1}.



Fonte: modificado de SHI *et al*., 2016.

A estrutura molecular do metamidofós possui um centro assimétrico para o átomo de fósforo, um radical ligado ao fósforo central através do grupo P–O–R e a outra através do grupo P–S–R, onde R é o radical metila. Além disso, esse composto é conhecido como um fosforamidato devido à presença do grupo amino $–NH_2$ na sua molécula (EMERICK *et al*., 2012). O metamidofós é altamente solúvel em água (>2000 g L^{-1} a 25ºC) e persistente, com tempos de meia vida de 309, 27 e 3 dias para os valores de pH de 5,0; 7,0 e 9,0, respectivamente (MÉNDEZ *et al*., 2008).

O ingrediente ativo metamidofós bloqueia a enzima irreversivelmente a acetilcolinesterase causando danos respiratórios e nervosos, levando à morte dos insetos. Quando em contato com o ser humano, ele é rapidamente absorvido, distribuído nos órgãos e tecidos, sendo que as maiores concentrações foram encontradas no fígado (FARAG *et al*., 2012; EMERICK *et al*., 2012; KUMAR *et al*., 2015; MULLIN, 2015; STEINRITZ *et al*., 2016).

O uso do ingrediente ativo metamidofós tem sido restrito, devido à sua alta toxicidade, na maioria dos países do mundo há vários anos, incluindo EUA, Europa e a China (PEDLOWSKI *et al*., 2012).

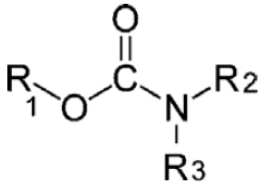
No Brasil, o uso do ingrediente ativo metamidofós era permitido pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), Ministério da Saúde, para o controle de insetos e outros animais tais como besouros, pulgas, minhocas, carrapatos, ácaros, lagartas, moscas e percevejos. Era utilizado em culturas como algodão, batata, feijão, tomate (rasteiro) apenas para fins industriais, tabaco, pimentão, milho, brócolis, couve-flor, repolho, morango, pêssego e soja (LONDRES, 2011; CARDONA, 2011; FLEMING *et al*., 2013). O ingrediente ativo metamidofós foi proibido em junho de 2012 como consequência do processo de reavaliação iniciado em 2008 (CARNEIRO *et al*., 2015). Entretanto, o país utiliza muitos produtos banidos de outros países, através do contrabando, que já atinge níveis expressivos de 20% das vendas de defensivos agrícolas no Brasil (CARNEIRO *et al*., 2015; SINDIVEG, 2016).

Deve-se salientar que o pesticida acefato, banido na União Europeia, é permitido no Brasil, sendo o quinto ingrediente ativo mais vendido no país. Apesar de todas as indicações contrárias ao seu uso pela Anvisa por apresentar elevado potencial de toxicidade para os seres humanos, continua sendo permitido (CARNEIRO *et al*., 2015). Além disso, um dos produtos resultante da degradação do ingrediente ativo acefato (composto-mãe) é o metamidofós (SHEN et al., 2011; PINJARI *et al*., 2012; NEGISHI *et al*., 2012; CARNEIRO *et al*., 2015; KUMAR *et al*., 2015). O fato de o acefato ser utilizado em elevada quantidade no país deve ser motivo de preocupação para o órgão de saúde, uma vez que também é produzido em quantidades que já ameaçam a saúde humana (CARNEIRO *et al*., 2015).

2.1.2 Pesticidas carbamatos

Os pesticidas carbamatos têm sido usados em larga escala nos últimos 50 anos como inseticidas, fungicidas, herbicidas ou nematicidas. Os carbamatos (Figura 4) são compostos orgânicos derivados do éster do ácido carbâmico (TIEN *et al*., 2013; KARASALI; MARAGOU, 2016). De um modo geral, os carbamatos inseticidas subdividem-se em: n-metilcarbamatos e n,n-dimetilcarbamatos, podendo ambos estar associados a heterocíclicos aromáticos ou à função oxima, sendo então conhecidos por carbamatos heterocíclicos e carbamatos de oxima (VIANNA, 2008; LINHARES, 2013).

Figura 4 – Representação estrutural genérica dos carbamatos.



Legenda: R_1 é um álcool (OH), um grupo oxima (C=NOH) ou anel fenólico, e R_2 e R_3 correspondem a átomos de hidrogênio ou a grupos metil.
Fonte: DHOUIB *et al*., 2016.

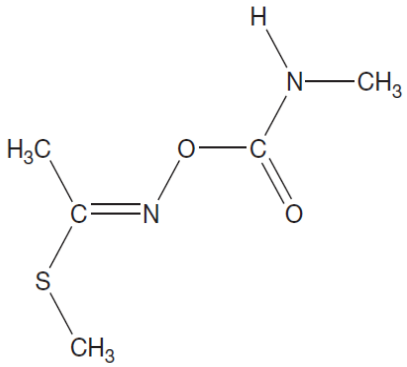
2.1.2.1 O inseticida metomil

Fabricado inicialmente pela Du Pont, em 1966, e amplamente comercializado a partir 1967 sob a marca Lannate, o metomil (Figura 5) também pode ser encontrado em outras formulações comerciais como ingrediente ativo: Flytek, Kipsin, Lanox, Memilene, Methavin, Methomex e Nudrin (LU; HEE, 1998; COSTA, 2013; GUANGGANG *et al*., 2013). O composto metomil, (*S*-metil-*N*-[metilcarbamoiloxi]-tiocetimidato) (IUPAC), fórmula molecular $C_5H_{10}O_2N_2S$, tem um ponto de ebulição de 78-79 °C, decompõe-se acima de 180 °C e tem uma pressão de vapor de 6,65 mPa a 25°C (LU; HEE, 1998; COSTA, 2013).

Metomil, um inseticida metil carbamato, é um pesticida não ionizável que tem grupos funcionais como C=O, que são capazes de realizar pontes de hidrogênio, o que lhe confere uma estrutura altamente polar. Este composto pode, em princípio, existir sob

as formas isoméricas *cis* e *trans* em relação à ligação dupla C=N. Entretanto a forma *cis* é fortemente favorecida termodinamicamente. Na prática, o isômero *trans* não é detectável (YANG *et al*., 2005).

Figura 5 – Estrutura molecular do pesticida metomil na sua forma não hidrolisada, com massa molar de 162,21 g mol^{-1}.



Fonte: KARASALI; MARAGOU, 2016.

Soluções aquosas do metomil têm sido reportadas por decompor mais rapidamente sob aeração, em luz solar ou em alcalinidade média (pH = 11). O tempo de meia vida estimado para o inseticida é de 6 dias na superfície da água e acima de 25 semanas em águas subterrâneas. As meia-vidas da hidrólise das soluções de metomil em pH de 6,0; 7,0 e 8,0 foram 54, 38 e 20 semanas, respectivamente. Em água pura, a meia vida de hidrólise do metomil tem sido estimada como sendo de 362 dias (YANG *et al*., 2005; CHANG *et al*., 2015). Por causa da sua alta solubilidade em água (59,9 g L^{-1} a 25°C) e baixa afinidade por sedimentos pode ter potencial para contaminação em água subterrânea e água do mar (YANG *et al*., 2005; ZAPP *et al*., 2011; CHANG *et al*., 2015).

2.2 **Corantes**

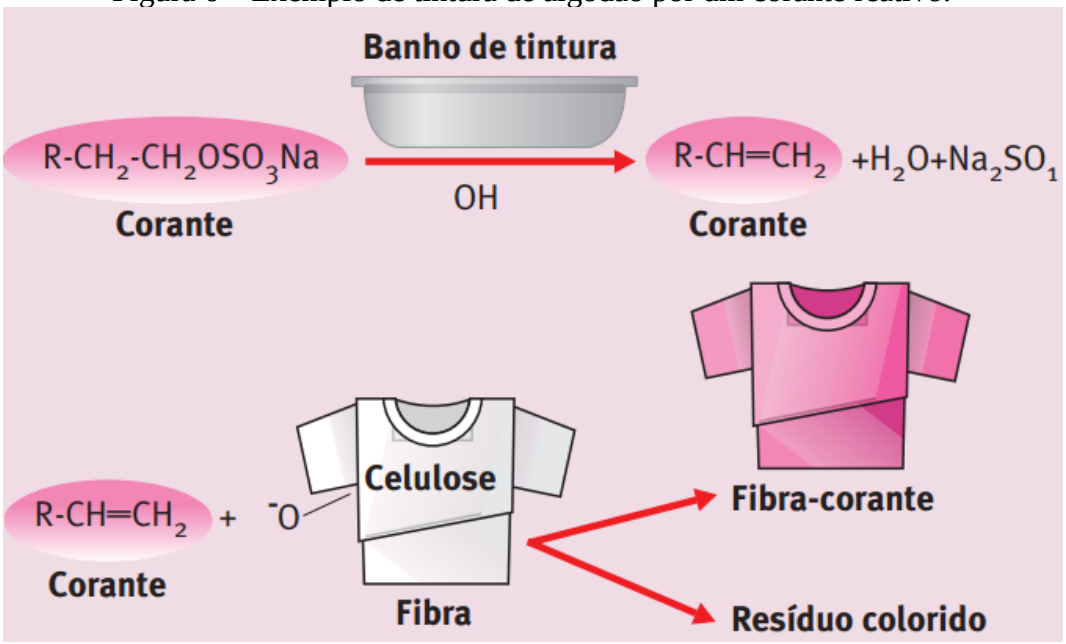
Os corantes são compostos orgânicos complexos constituídos por duas partes: grupos cromóforos e auxocromos. O grupo cromóforo corresponde à maior parte insaturada da molécula e é a que dá a cor ao composto. Nos corantes têxteis, os grupos cromóforos são normalmente anéis aromáticos e grupo azo, possuindo sistema

conjugado de ligações simples e duplas alternadas, sendo as configurações mais comuns: (>C=C<, >C=N-, >C=O e -N=N-). Em relação aos grupos auxocromos, apresentam grupos doadores e receptores de elétrons, sendo responsáveis pela fixação dos corantes à fibra, tecido, couro, entre outros, conferindo à coloração, resistência à luz e à lavagem (KUNZ *et al*., 2002; GEADA *et al*., 2006; CASTRO, 2016).

Os corantes possuem quatro propriedades principais: cor, solubilidade (em água, na maioria dos casos), substantividade (capacidade de ser absorvido e retido pela fibra) e solidez (capacidade de resistir aos tratamentos de fabricação e uso normal). A presença de um ou mais grupos específicos numa molécula de corante determina sua substantividade em relação a qualquer tipo de fibra e seus processos de fabricação. Geralmente a fixação dos corantes às fibras é feita através de reações químicas ou pela adsorção química (fixação de moléculas de uma substância na superfície de outra) do corante ou de derivados gerados por reações químicas durante o processo de tintura (Figura 6). Os corantes costumam ser classificados de acordo com o método de fixação à fibra têxtil em: aniônicos (ácidos e básicos), reativos, diretos, à tina, azóicos, sulfurosos ou compostos metálicos (CEGARRA *et al*., 1981; GUARATINI; ZANONI *et al*., 2000; ZANONI; CARNEIRO, 2001; CASTRO, 2016).

A nomenclatura oficial e a estrutura química da maioria dos corantes comerciais podem ser identificadas através do catálogo Colour Index, publicado pela *Society of Dyers and Colourists* e pela *American Association of Textile Chemists and Colorists*. A classificação de acordo com a estrutura química dos corantes no catálogo Colour Index é a seguinte: nitroso, nitro, azo, azoico, etilbenzeno, difenilmetano, triarilmetano, xanteno, acridino, quinolina, metina, tiazol, indamina, indefenol, indigóide, azina, ozazina, tiazina, lactona, aminocetona, hidroxicetona, antraquinona, ftalocianina, bases naturais e de oxidação (SANTANA, 2002; GEADA 2006; SAGGIORO, 2014).

Figura 6 – Exemplo de tintura de algodão por um corante reativo.



Fonte: ZANONI; CARNEIRO, 2001.

De acordo com Zonani e Carneiro (2001), a presença de corantes têxteis em efluentes deve-se, em boa parte, à sua baixa fixação às fibras (de 60% a 90%) durante o tingimento do tecido, podendo ocorrer reações químicas indesejáveis que diminuem a eficiência do processo. Outra informação que deve ser considerada é que o descarte aumenta ainda mais durante a etapa de lavagem.

A remoção da cor de sistemas aquáticos contaminados com corantes sintéticos é extremamente importante do ponto de vista ambiental porque muitos destes corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos (SECULA *et al*., 2011; HERNÁNDEZ-URESTI *et al*., 2016). Quando lançados no ambiente aquático, os efeitos dos corantes atingem primeiramente a vida aquática, acumulando-se em altas concentrações nos níveis mais elevados da cadeia alimentar e como agravante, tem-se, ainda, o fato de apresentarem um aspecto estético indesejável (ALEBOYEH *et al*., 2012; SAGGIORO, 2014; HERNÁNDEZ-GORDILLO *et al*., 2016).

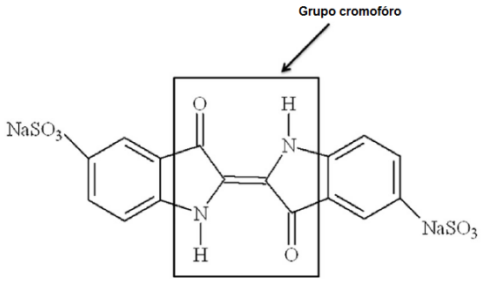
2.2.1 Corantes Indigóides

A classe dos corantes indigóides apresenta uma estrutura complexa, o que o torna estável quimicamente e resistente aos processos de biodegradação e de remoção mais comumente utilizados para tratamento de efluentes. Entre os corantes indigóides, o Índigo Carmim (IC; 3,3' dioxo-2,2'-bis-indolideno-5,5'-dissulfonato de sódio) é um dos corantes industriais mais antigos e importantes no tingimento de fibras de poliéster e brim, como os *blue jeans* (BENTOUAMI *et al*., 2010; SECULA *et al*., 2011; SAGGIORO, 2014; PALMA-GOYES *et al*., 2014; SILVA *et al*., 2016). O corante IC pode ser obtido através da reação do Índigo Blue em meio de H_2SO_4 concentrado (SILVA *et al*., 2016).

O corante IC é também conhecido como ácido azul 74 (AB74) (GALINDO *et al*., 2001; ALEBOYEH *et al*., 2005; PRAMODINI; POORNESH, 2014; PALMA-GOYES *et al*., 2014). A estrutura molecular do corante IC está indicada na Figura 7, em que se evidencia o grupo cromóforo, responsável pela cor do corante, que consiste de um sistema conjugado de uma ligação (-C=C-) substituído por dois grupos doadores de elétrons (NH) e dois grupos aceptores de elétrons (C=O). Além disso, esse corante possui dois grupos sulfônicos ($-SO_3$) com cargas negativas, os quais lhe confere solubilidade em solução aquosa (SAGGIORO, 2014).

Além disso, o IC é um corante utilizado em vários segmentos, por exemplo, na fabricação de comprimidos e cápsulas, empregado para fins de diagnósticos médicos e ainda como indicador em química analítica. Das inúmeras aplicações apresentadas para o corante IC, a mais amplamente utilizada, está associada à indústria têxtil (ZOLGHARNEIN *et al*., 2014; HERNÁNDEZ-GORDILLO *et al*, 2016 HASHEMIAN *et al*., 2015; SILVA *et al*., 2016).

Figura 7 – Estrutura molecular do corante Índigo Carmim na sua forma não hidrolisada, com massa molar 466,36 g mol^{-1} e número no Colour Index 73015.



Fonte: modificado de SAGGIORO *et al*., 2015.

2.3 **Tratamento de efluentes líquidos contendo pesticidas ou corantes**

A eliminação de substâncias químicas no meio ambiente é uma questão muito complexa, tanto em termos de número de compostos quanto aos seus possíveis efeitos. Como exemplo, a produção agrícola tem se mantido por meio do crescente uso de produtos químicos orgânicos sintéticos e, na maior parte dos casos, dos pesticidas, cuja preocupação internacional tem aumentando em relação aos possíveis danos sobre a saúde humana e aos ecossistemas (REDDY; KIM *et al*., 2014).

Em função da complexidade e da diversidade de compostos que podem ser encontrados nos efluentes têxteis, a remediação deve ser realizada de maneira isolada, ou seja, os tratamentos devem ser direcionados a um tipo específico de efluente. Muitas alternativas têm sido estudadas com o objetivo de permitir não somente a remoção das substâncias contaminantes, mas também, a sua completa mineralização (PELEGRINI, 1999; AGORKU *et al*., 2015).

As principais características dos efluentes que contêm pesticidas são a sua alta toxicidade, pequena quantidade gerada e localização bem definida (MALATO *et al*., 2000). Portanto, a tecnologia de tratamento dos efluentes líquidos que contêm pesticidas pode ser aplicada à unidade de pequena escala (MALATO *et al*., 2000). Deve-se salientar que os efluentes líquidos contendo pesticidas de origem comercial podem conter na sua composição química, além dos ingredientes ativos, outras substâncias orgânicas, como os adjuvantes (MALATO *et al*., 2000; LHOMME *et al*., 2008; KARASALI; MARAGOU, 2016) que são acrescidas na preparação do pesticida para facilitar a aplicação, aumentar a eficiência ou diminuir riscos (REBELO *et al*., 2010).

A contaminação de águas por pesticidas vem recebendo uma grande atenção por parte dos ambientalistas no que diz respeito à toxicidade em relação ao meio aquático e à vida humana. A poluição com pesticidas resulta de fontes como a atividade agrícola e a disposição de rejeitos resultantes da limpeza de contêiners e equipamentos em *spray*. Também podem ser resultantes das plantas como subprodutos dos processos industriais (MALATO *et al*., 1999; DEVIPRIYA;YESODHARAN, 2005; WEI *et al*., 2009; CARNEIRO *et al*., 2015). Esses pesticidas são liberados ou transportados em ambientes aquáticos ou terrestres e podem alcançar altas concentrações, particularmente próximo ao ponto de lançamento dos efluentes.

Por outro lado, os efluentes produzidos pelas indústrias têxteis são caracterizados pela elevada carga orgânica, cor acentuada causada pela presença de corantes e também compostos tóxicos ao homem e ao meio ambiente (CHAVES *et al*. 2008; SOOD *et al*., 2015; AGORKU *et al*., 2015).

Nas indústrias têxteis são gerados diversos tipos de efluentes, que podem ser líquidos, gasosos e sólidos. Os efluentes líquidos são produzidos em grandes volumes, devido à quantidade excessiva de água utilizada nos processos. A água residual da produção de tecidos contém grande quantidade de corantes e outros produtos químicos prejudiciais ao meio ambiente, como surfactantes, detergentes, lubrificantes, solventes, dentre outros (CASTRO, 2016).

Devido às rigorosas políticas ambientais (Resoluções nº 357/2005 e nº 430/2011 – CONAMA), as atividades industriais que geram efluentes (corantes ou pesticidas em meio aquoso) vêm buscando constantemente uma solução adequada para a remoção de elementos tóxicos presentes. Em função disso, o tratamento de efluentes é um tema extremamente importante devido à magnitude dos impactos causados quando ocorre o gerenciamento inadequado dos mesmos.

Dependendo das condições das águas receptoras e da eficiência dos processos, podem se classificados os tratamentos dos efluentes nos seguintes níveis ou fases: primário, secundário ou terciário (NUNES, 2004; MANAHAN, 2013).

2.3.1 Tratamento primário

Os tratamentos primários têm como função principal a remoção de matéria orgânica em suspensão (NUNES, 2004); geralmente esse tipo de tratamento consiste na preparação para as outras etapas, embora possa resultar na remoção de subprodutos e na redução da quantidade e do risco dos resíduos (MANAHAN, 2013). A demanda biológica de oxigênio (DBO) é removida da água, parcialmente, mesmo sendo essa fase do procedimento de natureza totalmente mecânica (BAIRD; CANN, 2011). Os tratamentos primários usuais são a sedimentação e a flotação (NUNES, 2004).

A aplicação dos processos de coagulação apresenta-se como uma solução para material particulado. No entanto, no que diz respeito à remoção de corantes e pesticidas, se mostra ineficiente pelo fato de não serem destrutivos, apenas fazem a transferência de fase do poluente (NITOI *et al*., 2010; AGORKU *et al*., 2015; SAGGIORO *et al*., 2016). Além disso, esse processo apresenta a desvantagem de utilizar grandes quantidades de insumos químicos (sulfato férrico e cloreto de magnésio) e leva à formação de grandes quantidades de lodos químicos que também necessitam de tratamento e disposição final adequada (CASTRO, 2016).

2.3.2 Tratamento secundário

Os tratamentos secundários têm como função principal a remoção de matéria orgânica dissolvida e em suspensão. A DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) é removida quase que totalmente e, dependendo do sistema adotado, as eficiências de remoção são altas (NUNES, 2004). Os processos de tratamento são os de lodos ativados, as lagoas de estabilização, os sistemas anaeróbicos, as lagoas aeradas, os filtros biológicos e a precipitação química (NUNES, 2004).

Dentro do contexto dos processos destrutivos, encontra-se o processo biológico que, apesar de gerar um grande volume final de lodo (DEVIPRIYA; YESODHARAN, 2005; SAGGIORO *et al*., 2016), oferece a vantagem do baixo custo e da facilidade de operação. Todavia, no caso do tratamento de efluente contendo corantes e pesticidas ainda não é efetivo devido à baixa biodegradabilidade desses compostos (MALATO *et*

al., 2000; DIONYSIOU *et al*., 2000; NAVARRO *et al*., 2009; HAN *et al*., 2009; SHAWAQFEH; MOMANI, 2010; OLLER *et al*., 2011; FENOLL *et al*., 2012; YOUNES;SAYADI, 2013; ALALM *et al*., 2015).

A precipitação química é um processo que tem como objetivo a remoção de uma espécie iônica (cátion ou ânion) de uma solução, mediante a adição de um reagente (agente de precipitação) que forma, com a espécie que se deseja remover, um composto iônico praticamente insolúvel. Esse tipo de processo apresenta-se como uma solução para remoção já que a maioria dos compostos apresenta alta polaridade (HAN *et al*., 2009).

2.3.3 Tratamento terciário

Os tratamentos terciários são utilizados quando se pretende obter um efluente de alta qualidade ou para remoção de outras substâncias contidas nos efluentes. Os processos de tratamento são: adsorção em carvão ativado, processos com membranas, processos com forte agente oxidante e métodos eletroquímicos (NUNES, 2004).

A adsorção corresponde ao processo no qual ocorre uma transferência do soluto para a interface de duas fases imiscíveis em contato. O processo se baseia na afinidade entre soluto e adsorvente, no qual se destaca a adsorção em carvão ativado que é a tecnologia mais usada no tratamento de purificação de água contaminada por corantes e pesticidas (IGNATOWICZ, 2009; CASTRO, 2016). Porém, esse método apresenta um custo elevado (RISSATO *et al*., 2004) além de não ser destrutivo, o que acarreta em um volume de sólido contaminado que exige uma solução posterior (YU, 2002; BANDALA *et al*., 2002; DEVIPRIYA; YESODHARAN, 2005; BAIRD; CANN, 2011).

Os processos com membranas, ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR) e inversa (OI) apresentam-se como soluções eficazes para alguns casos de remoção de águas contaminadas por corantes e pesticidas (NITOI *et al*., 2010; GHAEMI *et al*., 2012; CASTRO, 2016), mas têm desvantagens consideráveis no que diz respeito ao investimento do processo e tempo de vida das membranas. O processo de osmose reversa, também denominado de hiperfiltração (BAIRD; CANN, 2011),

apresenta a particularidade de ter um alto consumo de energia que contribui para desestimular o uso desse processo.

Segundo Fernandes *et al*. (2007), a tecnologia de NF vem sendo aplicada em efluentes da agricultura com elevada concentração de sólidos totais dissolvidos. A NF se baseia no uso de membranas constituídas por uma camada porosa e inerte de polisulfona, que é uma camada hidrofóbica, negativamente carregada. Essas membranas rejeitam ânions multivalentes, inclusive sulfato. A tecnologia é semelhante àquela da osmose reversa, porém os sistemas que operam com nanofiltração utilizam valores de pressão que correspondem a um terço daqueles utilizados na osmose reversa.

Deve-se salientar que as tecnologias envolvendo membranas possuem a vantagem de permitirem o reuso da água e também de compostos de interesse presentes nos efluentes. Além disso, possuem alta eficiência, são de fácil operação e apresentam a flexibilidade de seleção de membranas com materiais e morfologia distintos, de acordo com o objetivo de remoção. No caso dos efluentes de indústrias têxteis, que possuem alta concentração de sais, a utilização da OI é uma boa alternativa para o tratamento visando reuso (CASTRO, 2016).

As tecnologias eletroquímicas podem ser uma forma de controle da poluição aquosa, modificando, degradando ou mineralizando compostos orgânicos através de processos onde o único reagente envolvido é o elétron. Essas tecnologias são promissoras no tratamento de corantes e pesticidas resultante de fontes como a atividade agrícola. Dentre estas técnicas podemos citar a eletrocoagulação e a eletrofloculação (YAHIAT *et al*., 2011; ALVEZ *et al*., 2012).

No processo de eletrocoagulação, o agente coagulante é gerado *in situ* através da oxidação eletrolítica de um anodo de material apropriado. Inicialmente, ocorre a passagem da corrente elétrica pelo efluente formando o agente coagulante através da oxidação eletrolítica de um "eletrodo de sacrifício". Diversas reações ocorrem neste sistema: oxidação dos compostos; substituição iônica entre os eletrólitos inorgânicos e os sais inorgânicos, com a consequente redução da concentração da matéria orgânica dissolvida na solução. Além disso, ocorre a desestabilização das partículas coloidais e, sucessivamente, a agregação da fase desestabilizada para formar os flocos (GIORDANO, 1999; SECULA *et al*., 2011).

A eficiência do processo de eletrocoagulação depende da composição química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além disso, outros parâmetros como

pH e composição química também influenciam o processo (HOLT *et al*., 2002; TOREM, 2003).

As tecnologias de tratamento tradicionais aplicadas à remoção de corantes e pesticidas em águas residuais como a coagulação, a floculação e a separação por membrana ou adsorção em carbono ativado, apenas fazem uma transferência de fase do poluente (HAN *et al*., 2009; NITOI *et al*., 2010; SAGGIORO *et al*., 2016). Dentro do contexto da busca da remediação dos problemas ambientais causados pelo descarte dos corantes e pesticidas em água, uma opção de tratamento terciário é baseada nos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

2.4 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) surgem como uma boa alternativa no tratamento de águas contaminadas por compostos tóxicos e de difícil decomposição (MALATO *et al*., 2007; OLLER *et al*., 2011; GONZÁLEZ-BAHAMÓN *et al*., 2011; LUNA *et al*., 2014). Estes processos são vistos como eficientes, pois são baseados na produção em elevadas concentrações dos radicais hidroxila (•OH), que são espécies extremamente reativas e capazes de reagir com uma ampla faixa de poluentes orgânicos (BAIRD; CANN, 2011; HERNÁNDEZ-URESTI *et al*., 2016; MORADI *et al*., 2016; OLLER *et al*., 2011; SHAWAQFEH; MOMANI, 2010), especialmente efluentes contendo corantes e pesticidas (FENOLL *et al*., 2012; NAVARRO *et al*., 2009; BANDALA *et al*., 2002; MORADI *et al*., 2016)

Uma vez gerado, os radicais (•OH) podem ser utilizados no ataque do contaminante orgânico através dos mecanismos de adição de radicais (Equação 1), abstração de hidrogênio (Equação 2) e transferência de elétrons (Equação 3) (GUYER *et al*., 2016; METCALF;EDDY, 2016), como descrito abaixo. Nas reações seguintes, R é utilizado para descrever a espécie orgânica reagida

$$R + \bullet OH \rightarrow ROH \quad (1)$$

$$R + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O \quad (2)$$

$$R^n + \bullet OH \rightarrow R^{n-1} + OH^- \quad (3)$$

1. *Por adição do radical:* a adição do radical (•OH) a um composto alifático insaturado ou aromático orgânico resulta na produção de um radical orgânico que pode ser posteriormente oxidado por compostos, como oxigênio, para gerar produtos finais oxidados estáveis. A adição do radical é muito mais rápida do que a abstração do hidrogênio.

2. *Por abstração de hidrogênio:* o radical (•OH) pode ser utilizado para remover um átomo de hidrogênio de compostos orgânicos. A remoção de um átomo de hidrogênio resulta na formação de um radical orgânico, iniciando uma reação em cadeia onde o composto orgânico reage com oxigênio, produzindo um radical (•OH), que pode reagir com outro composto orgânico reagente R.

3. *Por transferência de elétrons:* a transferência de elétrons resulta na formação de íons com valências maiores. A oxidação de um íon monovalente negativo resulta na formação de um átomo ou de um radical livre. Na reação (3), n é utilizado para denotar a carga no composto orgânico reagente R.

As reações do radical (•OH) com compostos orgânicos, por adição do radical às ligações duplas e de abstração de hidrogênio, estão entre os processos mais comuns. Em geral, a reação do radical hidroxila com compostos orgânicos em fase aquosa resulta, quando completa, em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; METCALF; EDDY, 2016).

Os •OH têm um alto potencial redox padrão (2,8V), maior que os radicais de sulfato ($SO_4^{\bullet-}$), ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permanganato e ozônio (O_3), apenas com valor inferior ao flúor (3,03V) (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; TEIXEIRA; JARDIM, 2004), como apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Potencial redox padrão de alguns oxidantes.

Espécie	**Potencial redox (V)**
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Sulfato	2,60
Ozônio	2,07
Ânion persulfato	2,01
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: modificado de TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

Os principais sistemas de POAs (Tabela 3) podem ser divididos em dois grupos, de acordo com o número de fases envolvidas: sistemas homogêneos e heterogêneos (HUANG *et al*., 2017; SAIEN *et al*., 2011; KITSIOU *et al*., 2009; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Os sistemas homogêneos ocorrem numa só fase (geralmente em fase líquida), gerando-se os radicais hidroxila a partir do O_3, H_2O_2, ou de outro oxidante. No entanto, nos sistemas heterogêneos, as reações utilizam como catalisadores os materiais sólidos (SAIEN *et al*., 2011; KITSIOU *et al*., 2009; TEIXEIRA; JARDIM, 2004). Por exemplo, entre os catalisadores sólidos mais usados estão o dióxido de titânio (TiO_2) e o óxido de zinco (ZnO), entre outros óxidos, ou semicondutores contendo metais de transição suportados numa matriz (LINA *et al*., 2017).

Tabela 3 – Classificação dos POAs segundo o sistema catalítico.

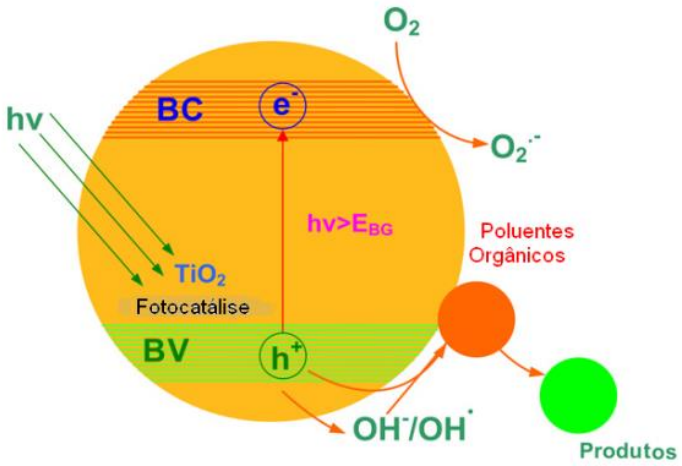
Processos Oxidativos Avançados	
Homogêneos	Heterogêneos
O_3	Catalisador/UV ou Vis/ H_2O_2
H_2O_2/UV ou Vis	Catalisador/UV
H_2O_2/Fe^{2+}(Fenton)	Outros envolvendo catalisadores suportados
H_2O_2/ Fe^{2+}/ UV ou Vis	
O_3/H_2O_2/UV ou Vis	

Fonte: modificado de TEIXEIRA; JARDIM, 2004.

2.4.1 A Fotocatálise Heterogênea

Na fotocatálise heterogênea, os poluentes são destruídos na presença de um semicondutor (por exemplo, TiO_2), uma fonte de luz (por exemplo, radiação UV) e um agente oxidante como o oxigênio ou o ar. Como ilustrado na Figura 8, durante a irradiação na superfície fotocatalítica ocorre apenas a absorção de fótons de energia maior do que a energia de *band gap* (E_{BG}) resultando na formação de elétrons na banda de condução (BC) e lacunas positivas (h^+) na banda de valência (BV). As lacunas da BV têm potenciais de oxidação elevados (≈ +2,0 a +3,5 V), podendo não só oxidar os poluentes diretamente como também a água ou grupos hidroxila adsorvidos para produzir os radicais hidroxila (•OH) altamente oxidantes. Já os elétrons da BC têm potenciais entre 0 e –1,0 V, sendo, portanto, bons redutores. Além disso, os elétrons podem reduzir moléculas de oxigênio adsorvidas no fotocatalisador a ânion superperóxido (O_2•), que é altamente oxidante. Alternativamente, o par elétron/lacuna pode se recombinar no interior da estrutura do semicondutor (SHARMA *et al*., 2012).

Figura 8 – Mecanismo geral de fotocatálise.



Fonte: modificado de SHARMA *et al*., 2012.

A ativação do TiO_2 pela radiação UV pode ser representada por (AHMED *et al*., 2011):

$$TiO_2 + h\nu\ (\lambda < 387\ nm) \rightarrow e^- + h^+ \qquad (4)$$

A lacuna (h^+) e o elétron (e^-) são poderosos agentes oxidante e redutor, respectivamente. As etapas da reação oxidativa e redutiva são expressas como (AHMED *et al*., 2011):

Reação oxidativa:

$$h^+ + \text{Orgânico} \rightarrow \text{Intermediários} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (5)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+ \qquad (6)$$

Reação redutiva:

$$e^- + \text{Orgânico} \rightarrow \text{Intermediários} \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad (7)$$

$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -} \qquad (8)$$

Na degradação dos poluentes orgânicos, o radical hidroxila gerado através da oxidação da água absorvida (Equação 6) é o oxidante primário e a presença de oxigênio pode impedir a recombinação do par elétron/lacuna. Os radicais hidroxila (•OH) reagem com os compostos orgânicos, por exemplo, aromáticos clorados, anilina e nitrofenóis, gerando vários subprodutos, dependendo da natureza dos compostos. Esses compostos intermediários reagem, em seguida, com os •OH, até gerar produtos finais de degradação como CO_2 e H_2O. Quando a degradação fotocatalítica ocorre através das reações de redução do oxigênio (Equação 8) e a de oxidação do poluente (Equação 5) de forma não simultânea, há um acúmulo dos elétrons na BC e, como consequência, ocorre recombinação do elétron com a lacuna. Assim, é de primordial importância evitar acumulação de elétron para a maior eficiência da oxidação fotocatalítica. Na fotocatálise, o TiO_2 vem sendo muito estudado devido a sua alta atividade, propriedades física e química desejáveis, por ter baixo custo e por sua disponibilidade (AHMED *et al.*, 2011).

A melhoria da eficiência do processo fotocatalítico pode ser obtida através de combinações com outras tecnologias de oxidação avançada. A fotocatálise pode ser associada a outros processos que utilizam um componente adicional, como um aceptor de elétrons na solução (H_2O_2). Dentre eles, podem ser citados: os processos de Fenton e foto-Fenton, que têm sido bastante estudados (MALATO *et al*., 2009; LIU *et al*., 2016; YU *et al*., 2016; GUZMÁN *et al*., 2016) no tratamento de efluentes contendo corantes têxteis (LI *et al*., 2016; DIAS *et al*., 2016). Tais processos também envolvem a geração do radical (•OH).

2.4.2 Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2)

O peróxido de hidrogênio, um dos mais poderosos agentes oxidantes, com um potencial redox padrão relativamente elevado de 1,77 V, sozinho não conduz à geração de radicais (•OH). As taxas de reações são lentas e tornam o processo ineficaz quando se oxidam mais de um poluente refratário e recalcitrante (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

Deste modo, o H_2O_2 é apenas considerado um POA quando em combinação com um outro agente, por exemplo a radiação UV ou visível, luz solar ou na presença de um catalisador (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

2.4.3 H_2O_2 em combinação com a radiação

O processo que combina a solução de H_2O_2 com a irradiação UV (ou Visível) é muito mais eficiente do que o uso de cada um deles separadamente. Esse processo é visto como mais eficiente pois envolve a geração dos radicais (•OH), como é apresentado na equação 9 (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017; TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2{\bullet}OH \qquad (9)$$

Entretanto, quando o H_2O_2 está presente em altas concentrações no meio reacional, as moléculas de H_2O_2 podem atuar como eliminador, pois podem reagir com os radicais (•OH) para gerar radicais menos reativos, como o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$), (Equação 10), que pode reagir com H_2O_2 gerando novamente HO•, H_2O e O_2 (equação 11), ou reagir com HO_2• ou •OH para formar H_2O_2 e O_2 (BOCZKAJ; FERNANDES, 2017).

$$H_2O_2 + {\bullet}OH \rightarrow HO_2{\bullet} + H_2O \qquad (10)$$

$$H_2O_2 + HO_2{\bullet} \rightarrow HO{\bullet} + H_2O + O_2 \qquad (11)$$

2.4.4 Processos Fenton e Foto-Fenton

O mecanismo geral que envolve o processo Fenton consiste em um conjunto de reações cíclicas, que utilizam íons Fe^{2+} e Fe^{3+} como catalisadores para decompor o peróxido de hidrogênio e produzir o radical (•OH) (ARAUJO, 2008).

No processo Fenton, os íons férricos (Fe^{3+}) são capazes de catalisar a decomposição do H_2O_2, formando o radical hidroperoxila ($HO_2^{\bullet}$), que posteriormente

pode transferir um elétron para os íons Fe^{3+}, regenerando os íons ferrosos (Fe^{2+}) e gerando O_2 (Equações 12 e 13).

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet} \quad (12)$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (13)$$

Deve-se salientar que a cinética de redução do Fe^{3+} é muito mais lenta que a oxidação do Fe^{2+}, predominando a presença de íons férrico no sistema Fenton (ARAUJO, 2008).

A decomposição do H_2O_2 pode ser catalisada pelo íon ferroso (Fe^{2+}) (MALATO *et al*., 2009; AMORIM *et al*., 2009; YU *et al*., 2016; GUZMÁN *et al*., 2016). No processo, forma-se um agente oxidante forte, em pH ácido (~ 3), gerando os radicais hidroxila de acordo com a equação 14 (YU *et al*., 2016; CONTE *et al*., 2016).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \quad (14)$$

Na ausência de H_2O_2, o radical (•OH) vai oxidar uma segunda molécula de Fe^{2+} (Equação 15):

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (15)$$

Prótons devem ser adicionados para que haja formação de água (Equação 16). Esta equação indica que a reação Fenton é fortemente dependente do pH da solução. De fato, somente em condições ácidas o oxidante reativo predominante é o •OH.

$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O \quad (16)$$

O processo Fenton, quando se combina à radiação (UV ou visível) é chamado de reação de foto-Fenton (MALATO *et al*., 2007; LI *et al*., 2016; PALAS *et al*., 2016), havendo a produção de um novo radical •OH, seguido por um processo de fotorredução (Equações 17 e 18):

$$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+ \quad (17)$$

$$Fe(OH)^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH \quad (18)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^- \qquad (19)$$

No processo foto-Fenton, além das reações anteriores, pode ocorrer, também, a transformação dos radicais •OH através das reações 9 e 20:

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH + H^+ \qquad (20)$$

É importante ressaltar que muitas das reações fotoquímicas mencionadas ocorrem simultaneamente no processo foto-Fenton. Entre elas, a fotólise do H_2O_2, que gera dois radicais •OH (Equação 9). No entanto, a sua baixa absortividade faz com que tenha um papel pouco importante no processo foto-Fenton, principalmente considerando a absorção de luz pelo ferro e compostos orgânicos (DIAS *et al*., 2016; YU *et al*., 2016; NOGUEIRA *et al*., 2007).

Uma alternativa promissora tem sido a imobilização de íons ferro ou óxidos de ferro sobre suportes sólidos como catalisadores no processo Fenton, processo esse denominado de Fenton heterogêneo. Diversas pesquisas têm sido relatadas sobre a oxidação foto-Fenton heterogênea mediante o uso da luz visível empregando TiO_2, CdS e WO_3 dispersos com ferro ou óxidos de ferro (HASSAN *et al*., 2016).

A principal vantagem em imobilizar o ferro no TiO_2 seria a possibilidade de não requerer o controle rígido do pH, pois o ferro encontra-se impregnado no catalisador e, assim, não sofre o problema de coagulação e complexação em pH elevado (ARAUJO, 2008).

2.5 **Semicondutores**

A propriedade de condutividade elétrica é utilizada para classificar os compostos em condutores, semicondutores e isolantes. Essa propriedade está relacionada à diferença de potencial (ddp) entre as bandas de valência e de condução (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Os condutores (metais) são largamente empregados na catálise e apresentam sua banda de valência não totalmente preenchida que, em geral, interpenetra-se com a banda de condução.

Nos semicondutores, a banda de valência está completamente preenchida e a diferença de energia entre esta e a banda de condução (*band gap*) é relativamente pequena quando comparada com os materiais isolantes. Nesta classe, estão os óxidos não estequiométricos e os sulfetos de metais de transição, os quais podem doar ou receber elétrons. Portanto, a possibilidade de condução nestas substâncias vai depender da viabilidade de alguns elétrons passarem da banda de valência para a banda de condução (ALONSO *et al*., 1992; PAPAVASSIIOU, 1997; KELLER *et al*., 1999; BENSALEN *et al*., 2016).

Devido à existência de impurezas ou defeitos na sua rede cristalina, os semicondutores podem se classificar em dois tipos: *p* (positivos) e *n* (negativos). Os primeiros têm essa característica quando se junta a um elemento uma pequena quantidade de impureza com número inferior de valência. Por outro lado, os semicondutores do tipo *n* são obtidos quando se junta um elemento com número de elétrons de valência superior àquele elemento da rede cristalina (ALONSO *et al*., 1992; PAPAVASSIIOU, 1997; KELLER *et al*., 1999).

Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987), as diferenças de comportamento catalítico dos dois tipos de semicondutores podem ser explicadas com base nos mecanismos de adsorção do oxigênio. No caso dos semicondutores positivos, a formação de espécies O^- adsorvidas é facilitada pelos elétrons cedidos pelos íons metálicos. Desta forma, a superfície tende a saturar-se com o oxigênio adsorvido. Tal mecanismo não é possível com os semicondutores negativos, em que a adsorção do oxigênio é limitada e ocorre apenas em superfícies previamente reduzidas. Por outro lado, se o adsorvido for um redutor, a adsorção será pequena em semicondutores do tipo *p* e quase completa em semicondutores tipo *n*.

Nem todos os semicondutores podem ser utilizados nas reações de fotocatálise. Os semicondutores do tipo *p*, que são raros na natureza, costumam ter energia de *band gap* menores, mas a grande maioria apresenta problemas de estabilidade quando comparado com os semicondutores do tipo *n*. Consequentemente, os semicondutores do tipo *p* são raramente usados em fotocatálise (MILLS; HUNTE, 1997).

Vários óxidos de metais de transição, incluindo ZnO, TiO_2, WO_3, In_2O_3 e Fe_2O_3, são semicondutores do tipo *n* (devido à sua deficiência de oxigênio). Nestes casos, esta propriedade se deve a pequenas variações na estequiometria e a um pequeno déficit de átomos de oxigênio (KIM; LEE, 2014).

Em vista disso, um semicondutor deve obedecer às seguintes condições na degradação de compostos orgânicos e inorgânicos através da fotocatálise (MILLS; HUNTE, 1997; SANTANA, 2002; MAYOUFI *et al*., 2015; KUMAR; RAO, 2017):

∗ ser fotoativo

∗ ser biológica e quimicamente inertes

∗ ser fotoestável

∗ ser de baixo custo

Alguns semicondutores como dióxido de titânio (TiO_2), óxido de zinco (ZnO), óxido de tungstênio (WO_3), sulfeto de cádmio (CdS) e óxido férrico (Fe_2O_3) são comprovadamente eficazes fotocataliticamente (BEHNAJADY *et al*., 2006; KUMAR; RAO, 2017). Muitos desses semicondutores têm *band gap* na região ultravioleta (UV), isto é, equivalente ou maior do que 3,2 eV (λ = 387 nm). O dióxido de titânio é universalmente considerado como o catalisador mais fotoativo e, por ter sido utilizado no presente estudo, será melhor discutido no próximo item.

2.6 **Dióxido de titânio (TiO_2)**

Em meados da década de 1970, os pesquisadores Fujishima e Honda conseguiram produzir H_2 pela fotólise da água com os eletrodos de TiO_2 e de platina. Desde então, o TiO_2 tornou-se um dos materiais mais amplamente usados, sendo aplicado em sensor de gás, células solares, bioaplicações, devido à alta fotoatividade, reduzido custo, baixa toxicidade, boa estabilidades química e termodinâmica. Além disso, o TiO_2 é considerado como um bom fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos (PELAEZ *et al*., 2012; KIM; LEE, 2014; TOBALDI *et al*., 2014; KUMAR; RAO, 2017).

O dióxido de titânio (ou titânia) pode ser encontrado na natureza em três formas alotrópicas: anatásio, rutilo e brookite, que podem ser vistas na Figura 9. Entre as três, a forma anatásio é a mais ativa em fotocatálise, enquanto que a fase rutilo possui uma baixa fotoatividade devido à alta taxa de recombinação do par elétron (e^-)/lacuna (h^+) atribuída à sua capacidade limitada de adsorver O_2 superficialmente (AHMED *et al*., 2011). As principais propriedades das formas alotrópicas estão resumidas na Tabela 4. Ainda, cabe destacar que a fase rutilo (Figura 9b) é a única fase do TiO_2 termodinamicamente estável.

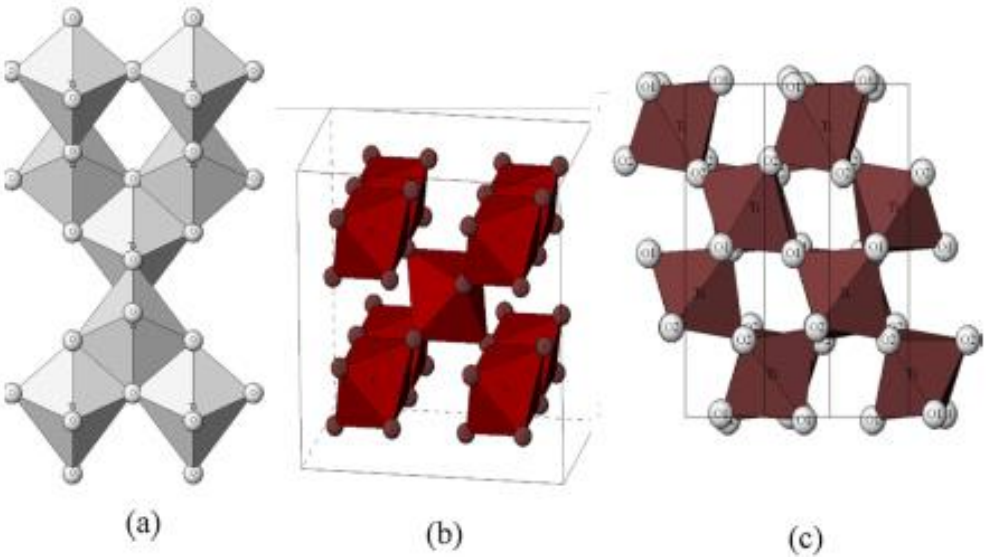
Todas as três poliformas podem ser sintetizadas em laboratório, podendo ocorrer a transformação entre as poliformas metaestáveis do anatásio e do brookite na forma termodinamicamente estável do rutilo, através da calcinação em temperaturas acima de 600ºC (PELAEZ *et al*., 2012; KUMAR; RAO, 2017).

Tabela 4 – Propriedades físicas e estruturais das poliformas do TiO_2.

Propriedade	Anatásio	Rutilo	Brookite
Massa molar (g mol^{-1})	79,88	79,88	79,88
Ponto de fusão (ºC)	1825	1825	1825
Ponto de ebulição (ºC)	2500-3000	2500-3000	2500-3000
Absorção de luz (nm)	< 390	< 415	300-400
Dureza de Mohr	5,5	6,5-7,0	5,75
Índice de reflectância	2,55	2,75	2,58
Constante dielétrica	31	114	78
Estrutura do cristal	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Constantes de rede (Å)	a = 3,78 c = 9,52	a = 4,59 c = 2,96	a = 0,918 b = 0,545 c = 5,24
Densidade (g cm^{-3})	3,79	4,13	4,13
Comprimento da ligação Ti – O (Å)	1,94	1,95	1,87-2,04

Fonte: BUDDEE, 2009; modificado de PALAEZ *et al*., 2012.

Figura 9 – Estruturas cristalinas do dióxido de titânio.



Legenda: A – anatásio; B – rutilo; C – brookite.
Fonte: modificado de PELAEZ *et al*., 2012.

Embora exista uma grande quantidade de catalisadores comerciais sendo utilizados na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos em ambientes aquosos, o dióxido de titânio (AEROXIDE® P25) tem sido o mais usado em diversas condições experimentais. Na Tabela 5 podem ser observados alguns catalisadores comerciais usados em fotocatálise (AHMED *et al*., 2011).

Tabela 5 – Especificação e características de alguns TiO_2 comerciais.

Amostra	**Área específica BET ($m^2\ g^{-1}$)**	**Tamanho do cristal (nm)**	**Composição**
P25	50	21	75% anatásio 25% rutilo
PC-500	287	5-10	100% anatásio
UV-100	250	5	100% anatásio
TTP	9,82	Não disponível	Não tem informação
PC-10	10	65-75	100% anatásio
PC-50	54	20-30	100% anatásio
Rhodia	150	Não disponível	100% anatásio

Fonte: modificado de AHMED *et al*., 2011.

A reação fotocatalítica com o TiO_2 depende de vários fatores para ser eficiente na degradação do contaminante, como: composição do cristal, área específica, distribuição do tamanho de partícula, porosidade, *band gap* e densidade de hidroxila na superfície (AHMED *et al*., 2011; KUMAR; RAO, 2017; BENSOUICI *et al*., 2016; HANG *et al*., 2016).

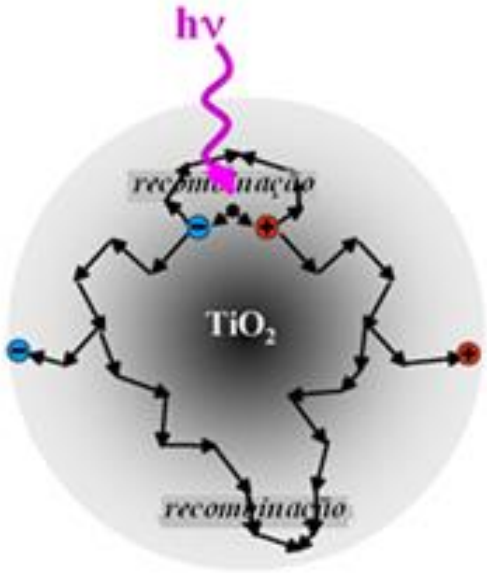
Entretanto, o dióxido de titânio apresenta alguns inconvenientes que incluem o baixo rendimento quântico nas reações fotocatalíticas devido à rápida taxa de recombinação do par elétron (e^-)/lacuna (h^+) e uma baixa eficiência de degradação utilizando a luz solar devido ao seu alto valor de *band gap* (TIAN *et al*., 2012; FERRARI-LIMA *et al*., 2015).

A maioria das pesquisas sobre o processo de recombinação na superfície ou no seio (*bulk*) (Figura 10) é influenciada pelas impurezas, defeitos ou outros fatores que introduzem imperfeições no interior ou na superfície do cristal (MALATO *et al*., 2007; PELAEZ *et al*., 2012; HWANG *et al*., 2016). Em função disso, vários métodos têm sido

desenvolvidos para reduzir a taxa de recombinação do par e^-/h^+ do TiO_2 em processos fotocatalíticos. Atualmente, tem sido largamente estudada a dopagem com átomos de metais (Figura 11) e ametais na superfície do semicondutor, que provoca uma redução da energia de *band gap* e melhora a separação entre elétrons e lacunas fotogerados (SENTHILNATHAN; PHILIP, 2010; DU *et al*., 2008; LIU *et al*., 2012; ELGHNIJI et al., 2012; TIAN; LI; ZHANG, 2012; BANIC *et al*., 2011; ELSELLAMI *et al*., 2015; HWANG *et al*., 2016).

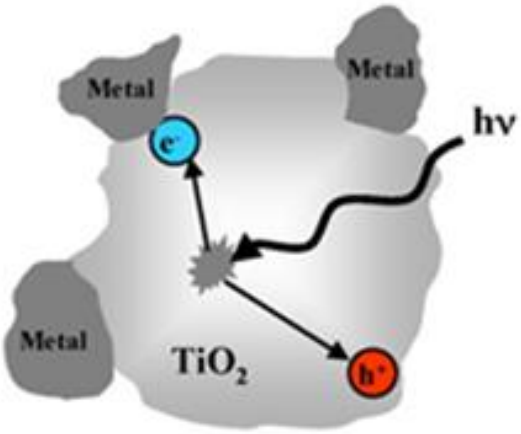
Outra solução apontada para reduzir o efeito do processo de recombinação seria a associação do TiO_2 com outros semicondutores como, por exemplo, ZnO (ZnO/TiO_2), CdS (CdS/TiO_2) e Bi_2S_3 (Bi_2S_3/TiO_2), como mostra a Figura 12. Esses semicondutores, além de eficazes fotocataliticamente, podem mudar a absorção ótica em direção da região do visível (PELAEZ *et al*., 2012).

Figura 10 – Os processos de recombinação no TiO_2.



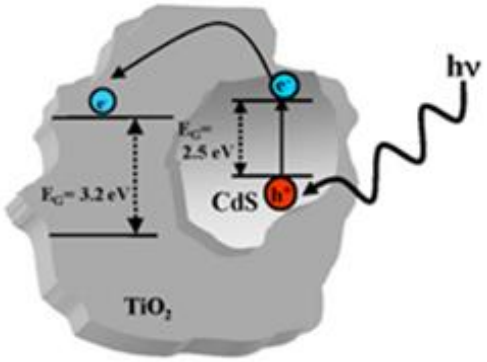
Fonte: modificado de MALATO *et al*., 2007.

Figura 11 – Estratégia para reduzir a taxa de recombinação do TiO_2: dopagem com átomos de metais na superfície do semicondutor



Fonte: modificado de MALATO *et al*., 2007.

Figura 12 – Estratégia para reduzir o efeito da recombinação do TiO_2: associação do TiO_2 com outros semicondutores.



Fonte: modificado de MALATO *et al*., 2007.

2.7 **Dopagem do dióxido de titânio**

A dopagem de um óxido metálico com metais de transição não só promove o aparecimento de defeitos de superfície como também afeta as propriedades óticas e eletrônicas do material (WANG *et al*., 2004; VANHESUDEN *et al*., 1995; ELSELLAMI *et al*., 2015; MORADI *et al*., 2016; BIRBEN *et al*., 2016), podendo possivelmente, mudar a absorção da região UV do espectro para a região visível. Essa possibilidade de mudança da região do espectro de UV para região visível é muito importante na diminuição dos custos dos experimentos de fotocatálise pois permite o uso de luz solar para ativação do fotocatalisador. Atualmente, os estudos de dopagem têm se intensificado não só por meio dos metais como também de ametais, como nitrogênio, enxofre, carbono etc., que podem substituir sítios na estrutura cristalina do fotocatalisador (ASAHI *et al*., 2001; HARA *et al*., 2003; MOZIA *et al*., 2012; SPADAVECCHIA *et al*., 2010; BIRBEN *et al*., 2016).

Embora já existam vários trabalhos relacionados à dopagem de semicondutores, a atuação dos agentes modificadores na atividade fotocatalítica na região do visível ainda não é completamente claro (AHMED *et al*., 2011; LI *et al*., 2016). As condições de preparo dos fotocatalisadores é um dos fatores principais que influenciam a atividade fotocatalítica e podem conduzir a resultados controversos na modificação dos sistemas fotocatalíticos (LUNG-CHUAN *et al*., 2007; HWANG *et al*., 2016). Alguns trabalhos têm estudado as propriedades fotocatalíticas de um único agente dopante em diferentes condições de preparo (ELGHNIJI *et al*., 2012; TIAN; LI; ZHANG, 2012; BANIC *et al*., 2011; DELEKAR *et al*., 2012; AVILÉS-GARCÍA *et al*., 2016), enquanto outros têm avaliado a fotoatividade com diferentes dopantes (DU *et al*., 2008; SENTHILNATHAN; PHILIP, 2010; HWANG *et al*., 2016).

2.7.1 Dopagem com metais

Os semicondutores dopados com metais têm sido obtidos através de vários métodos: impregnação, deposição-precipitação, sol-gel, hidrólise controlada, método ultrassônico, co-precipitação, microemulsão, pulverização reativa catódica, oxidação

anódica eletroquímica, cristalização à alta pressão e método solvotérmico (LIU *et al*., 2010; TORRES-LUNA *et al*., 2016; SOBCZYK-GUZENDA *et al*., 2016).

Os efeitos exercidos pela dopagem com metal dependem da natureza do elemento selecionado, teor, tipo de TiO_2 usado e da natureza dos poluentes orgânicos (AHMED *et al*., 2011). Por exemplo, Rengaraj *et al.* (2005) avaliaram a viabilidade do uso do fotocatalisador Bi/TiO_2 na degradação do pesticida metil paration a. Os resultados da pesquisa indicaram que a degradação do pesticida é eficiente na faixa de 0,7-1,5% de bismuto. Os pesquisadores ressaltam que uma percentagem maior do que 2% de bismuto produz um efeito negativo. Esse efeito negativo, por sua vez, foi atribuído à formação de aglomerados de íons Bi^{3+} devido à má distribuição superficial e a baixa cristalinidade das amostras. Devi *et al.* (2009a) testaram catalisadores de TiO_2 dopados com os íons V^{5+}, Mo^{6+} e Th^{4+} na degradação do pesticida clorpirifós sob radiações UV e solar. Em relação aos catalisadores sintetizados, o melhor resultado foi obtido com a amostra contendo íons tório (Th^{4+}). Os pesquisadores atribuíram o efeito positivo da dopagem com íons tório (Th^{4+}) aos seguintes fatores: (i) alta área específica, (ii) grande mudança na energia de *band gap*, (iii) maior concentração de água e hidroxila absorvidas na superfície, e (iv) separação efetiva do par elétron/lacuna. O deslocamento na banda de absorção (460 e 482 nm) para a região visível aumentou a eficiência do fotocatalisador na absorção de mais fótons sob a luz solar. Em outro trabalho, Devi *et al*. (2009b) também demonstraram a eficácia da fotocatálise com TiO_2 dopado com íons V^{5+}, Mo^{6+} e Th^{4+} na degradação do inseticida imidacloprid sob a luz solar. Os resultados da pesquisa também indicaram que a degradação do inseticida com Th/TiO_2 apresentou o melhor resultado de fotoatividade quando comparado a todos os outros catalisadores obtidos com os outros íons. Os pesquisadores ressaltaram que a eficiência de degradação obtida com o Th/TiO_2 foi 2,8 vezes maior do que o TiO_2 puro (Aeroxide® TiO_2 P25; Evonik Industries). Os autores destacaram ainda que a presença de íon Th^{4+} reduziu a energia de *band gap* do TiO_2 e melhorou a absorção na região de luz solar. Fresno *et al*. (2005) realizaram um estudo de degradação fotocatalítica com dióxido de titânio dopado com íons estanho (Sn^{4+}) na degradação fotocatalítica do clorosulfuron. Segundo os pesquisadores, a adição de íon estanho resultou em um efeito positivo na atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 puro (P25) devido à incorporação do íon Sn^{4+} na estrutura do TiO_2 (*apud* AHMED *et al*., 2011).

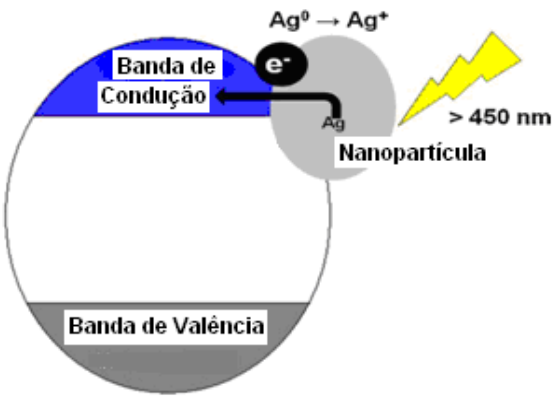
Muitos trabalhos de dopagem do TiO_2 com metais de transição, como Cr, Co, V e Fe, após a calcinação não só permitem a mudança da absorção ótica em direção à

região do visível como também melhoram a atividade fotocatalítica (SHARMA *et al*., 2008; DELEKAR *et al*., 2012; PELAEZ *et al*., 2012). No entanto, Morikawa *et al.* (2006) observaram que a dopagem do TiO_2 com íons Cr reduzia a eficiência fotocatalítica. Porém, adicionando simultaneamente os íons Cr e V no TiO_2, as amostras sintetizadas apresentaram resultados satisfatórios na decomposição do gás NO sob a radiação solar (*apud* PELAEZ *et al*., 2012).

Além disso, a adição dos metais Ag, Au, Pt e Pd na superfície do semicondutor TiO_2 melhora a eficiência fotocatalítica na região do visível devido à atuação destes metais como uma "armadilha de elétrons", promovendo a transferência de carga interfacial e, portanto, reduzindo o processo de recombinação do par elétron-lacuna. Entretanto, há ainda uma dúvida se a Ag metálica ou o íon Ag^+ é o agente catalítico nos catalisadores obtidos pela dopagem do TiO_2 com a prata.

Seery *et al*. (2007) relatam um aumento do desempenho fotocatalítico na absorção na região do visível devido à prata na superfície do TiO_2. Por outro lado, os pesquisadores Gunawan *et al*. (2009) demonstraram a reversibilidade através do uso de nanopartículas de prata na superfície do TiO_2. Para os pesquisadores, a prata é oxidada ($Ag^0 \rightarrow Ag^+$) na superfície do TiO_2, gerando um fluxo de elétrons reverso que passa para a banda de condução do TiO_2, em consequência contribuindo para absorção na região visível (> 450 nm) e excitação no processo, como mostra a Figura 13 (*apud* PELAEZ *et al*., 2012).

Figura 13 – Associação do TiO_2 com nanopartícula de prata



Fonte: modificado de PELAEZ *et al*., 2012.

2.7.1.1 Dopagem de TiO_2 com ferro

Algumas pesquisas demonstram que a dopagem do dióxido de titânio com íons Fe^{3+} aumenta sua atividade fotocatalítica, porém outras pesquisas reportam resultados controversos. Portanto, há divergência ainda com relação à dopagem da titânia com íons ferro que depende do método de dopagem e da concentração do ferro utilizada no fotocatalisador (LIU *et al*., 2010).

Os primeiros pesquisadores a reportarem o uso do método de impregnação do TiO_2 com ferro foram Schrauzer e Guth, em 1977, utilizando vários tipos de TiO_2 dopados com diferentes sais de ferro na temperatura de 1000°C Os resultados obtidos da pesquisa indicavam que a presença de íons ferro melhorava, em quatro vezes, a atividade do TiO_2. Em 1983, Radford e Francis demonstraram que a dopagem do dióxido de titânio anatásio com ferro conduzia a melhores resultados de atividade do que as amostras dopadas a partir de rutilo em reações de decomposição sob radição UV. Em seguida, o mesmo grupo reportou uma série de trabalhos que fizeram sucessivos avanços no tema de dopagem com ferro utilizando o método de impregnação. A grande maioria desses trabalhos avaliava a quantidade de íons ferro, mas utilizando temperaturas de tratamento elevadas (500 – 1000°C) na síntese dos materiais e radiação UV nos testes fotocatalíticos (*apud* LITTER; NAVIO, 1996).

Em outra vertente, Choi *et al*. (1994) sintetizaram catalisadores de TiO_2 dopados com ferro (Fe^{3+}) pelo método de impregnação com o sal $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e o suporte TiO_2 (preparado pelo método sol-gel), porém empregando temperaturas de aquecimento de 35ºC (temperatura ambiente), 100ºC, 200ºC ou 400ºC, por 4 h. Esses autores observaram que os catalisadores dopados (Fe/TiO_2) promoveram o deslocamento de absorção para a região do visível. Além disso, eles observaram que o catalisador Fe/TiO_2 (0,5% m/m Fe em TiO_2) seco na temperatura de 35ºC era mais eficiente que o TiO_2 na degradação das soluções de CCl_4 ou $CHCl_3$ sob radiação policromática. Os pesquisadores também observaram que todas as amostras Fe/TiO_2 perdem gradualmente a sua atividade à medida que a temperatura é aumentada (*apud* LITTER; NAVIO, 1996)

Uma boa quantidade de pesquisas têm sido realizadas para aperfeiçoar a atividade dos materiais a base de ferro adicionado ao TiO_2 na remoção de contaminantes tóxicos orgânicos e inorgânicos em água. Por exemplo, Navío *et al*.

(1991), sintetizaram catalisadores dopados por impregnação com 0,5% ou 5% em massa de Fe em TiO_2 (P25 previamente calcinado a 500ºC, em ar) na degradação fotocatalítica do tolueno sob a radiação UV. O melhor resultado obtido na degradação fotocatalítica da solução de tolueno foi com o catalisador dopado com 0,5% Fe/TiO_2 em relação aos outros catalisadores. Em outro trabalho, Navío *et al*. (1996) investigaram a influência de dois precursores [$Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e acetilacetonato de ferro] na dopagem do TiO_2 através da impregnação. A pesquisa mostrou que a utilização do fotocatalisador 0,5% Fe/TiO_2 obtido a partir do acetilacetonato de Fe(III) permitiu uma melhoria na oxidação fotocatalítica do nitrito a nitrato em relação aos catalisadores preparados com o sal $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ e ao TiO_2 puro (Aeroxide® TiO_2 P25). Além disso, os autores observaram uma melhor dispersão dos íons Fe^{3+} nas superfícies das partículas do catalisador quando utilizaram o precursor acetilacetonato de ferro.

A seguir, a Tabela 6 apresenta os principais estudos encontrados nos últimos anos abordando o tratamento de efluentes contendo pesticidas, corantes e outros compostos químicos através da degradação fotocatalítica utilizando o dióxido de titânio (TiO_2) puro e dopado com ferro.

Nestes estudos, pesquisadores sintetizaram catalisadores variando a quantidade e o tipo de precursor (nitrato, cloreto, sulfato e acetilacetonato de ferro), os suportes (dióxidos de titânio comerciais P25 e UV-100) e a tecnologia de preparo (etapas envolvidas). Pela Tabela 6, também foram realizadas comparações entre o método de impregnação com os métodos sol-gel (empregando tetracloreto de titânio). Pode-se observar (Tabela 6) que não é completamente claro o efeito da presença do Fe sobre as propriedades texturais do TiO_2. Por exemplo, nos trabalhos de Araña *et al*. (2003) e Dobrosz-Gómez *et al*. (2015) não foram observadas mudanças significativas da área específica após dopagem do TiO_2 com o sal de nitrato de ferro. Por outro lado, os trabalhos de Surolia *et al*. (2007), Navío *et al*. (2008) e Birben *et al*. (2016) mostraram redução dos valores de área específica das amostras dopadas em relação ao TiO_2.

O conhecimento das fases (anatásio, rutilo e hematita) presentes nas amostras dopadas é de extrema relevância ao considerar a atividade catalítica. A pesquisa realizada identificou apenas as fases anatásio e rutilo na maioria dos estudos aplicando quantidades inferiores a 1% em massa de ferro. Entretanto, nos trabalhos de Araña *et al*. (2003) e Bzdon *et al*. (2012) foram observadas além das fases anatásio e rutilo, a formação de óxido de ferro (α-Fe_2O_3).

Em relação aos materiais obtidos pela impregnação dos íons ferro na superfície do TiO_2, há um consenso geral dos pesquisadores em relação à contribuição na capacidade de absorção na região do visível, com diminuição dos valores da energia de *band gap* dos materiais dopados.

Em geral, a maioria dos trabalhos encontrados na literatura (Navio *et al*., 1998; Araña *et al*., 2003; Surolia *et al*., 2007; Navío *et al*., 2008; Bzdon *et al*., 2012) mostraram ser viável o emprego dos materiais sintetizados pela impregnação dos íons ferro no TiO_2 na degradação de soluções aquosas de poluentes por fotocatálise heterogênea sob a radiação UV; inclusive, em alguns casos, apresentando uma maior atividade catalítica do que os materiais obtidos pelos métodos sol-gel (Araña *et al*., 2003).

No entanto, ainda se tem poucos estudos (Nahar *et al*., 2007; Yalçun *et al*., 2010) sobre a aplicação desses catalisadores utilizando radiações visível ou solar.

Além disso, muitos estudos (Navio *et al*., 1998; Araña *et al*., 2003; Surolia *et al*., 2007; Nahar *et al*., 2007; Navío *et al*., 2008; Yalçun *et al*., 2010; Bzdon *et al*., 2012; Dobrosz-Gómez *et al*., 2015; Birben *et al*., 2016) realizaram as sínteses dos fotocatalisadores a partir do aquecimento dos materiais em elevadas temperaturas (entre 350 e 500 ºC) e mantendo-os entre 3 a 24 h, na presença de ar. Entretanto, os estudos não avaliaram a possibilidade de síntese empregando-se baixa temperatura.

Tabela 6 - Principais estudos empregando o sistema Fe/TiO_2 como agente fotocatalítico no tratamento de efluentes líquidos.

Modelo de poluente	Experimental	Resultados	Referências
Soluções aquosas de $K_2Cr_2O_7$ ou NO_2^- Concent. de cada: 2,2 x 10^{-4} mol L^{-1}; $pH_{inicial}$ = 6,5.	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5,0 % m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comercial P25; - Homogenização a 25°C (48h) → secagem a 120°C (24h) → calcinação a 500°C (24h) na presença de ar; - $Fe/TiO_2(a)$ → acetilacetonato de ferro (Precursor); - $Fe/TiO_2(n)$ → $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Precursor). ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão com 2 g L^{-1} do catalisador; - Radiação UV.	▪ *Ensaios de degradação* **Para a solução de $K_2Cr_2O_7$** - O melhor resultado obtido foi de 45% redução da solução contendo Cr(IV); - TiO_2 puro foi mais eficiente que as amostras dopadas com Fe. **Para a solução de NO_2^-** - Oxidação total usando 0,5% $Fe/TiO_2(n)$ em 30 min de reação; - As taxas de oxidação do TiO_2 e das amostras $Fe/Ti(n) > Fe/TiO_2(a)$; - As amostras com teores de Fe > 2% foram menos ativas.	Navio *et al*. (1998)
Soluções de ácidos carboxílicos: (ácidos fórmico, maleico, acético e acrílico); Concent.: 50 mg L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - Metodologia usada por Navio *et al*., 1998; - 0,5; 3,0 e 5,0 % m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comercial P25; - $Fe/TiO_2(a)$ → acetilacetonato de ferro (Precursor); - $Fe/TiO_2(n)$ → $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Precursor); ▪ *Síntese pelo método sol-gel* - 0,5 e 3,0% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2sg ($TiCl_4$ + NH_3 ; pH 9,0 -9,5) - $Fe/TiO_2sg(a)$: acetilacetonato de ferro (Precursor). - Homogenização a 0°C (em atmosfera de N_2) → secagem a 110°C (24h) → calcinação a 500°C (24h) na presença de ar. ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão com 2 g L^{-1} do catalisador; - Borbulhamento de ar; - Radiação UV	▪ *Caracterização dos catalisadores* - Não houve mudanças significativas nas áreas específicas (S_{BET}) com a introdução do Fe; - Presença de ferro na forma de α-Fe_2O_3 nas amostras $Fe/TiO_2(a)$ e $Fe/TiO_2sg(a)$ contendo 3 e 5% de Fe na sua composição; - TiO_2 P25 → identificadas as fases anatásio e rutilo; $Fe/TiO_2sg(a)$ → apenas a fase anatásio; - Presença de Fe na forma α-Fe_2O_3 em $Fe/TiO_2(n)$ e $Fe/TiO_2(a)$. ▪ *Ensaios de degradação* - Para os ácidos fórmico e maleico → Melhor resultado: 0,5% $Fe/TiO_2(n)$); - Para o ácido acético → Melhor resultado: TiO_2 em 180 min; - Para o ácido acrílico → Melhor resultado: TiO_2 e 0,5% $Fe/TiO_2(n)$); -Em geral: Taxa de degrad. com $Fe/TiO_2(n)$ >> $Fe/TiO_2(a)$ e $Fe/TiO_2sg(a)$.	Araña *et al*. (2003)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 - Principais estudos empregando o sistema Fe/TiO_2 como agente fotocatalítico no tratamento de efluentes líquidos (cont.).

Modelo de poluente	Experimental	Resultados	Referências
Solução de acetofenona Concent.: 50 mg L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,1; 0,5; 1,0; 5,0 e 10% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comercial P25; - Homogenização (36h) → secagem a 80°C (12h) → calcinação a 450°C (4h) na presença de ar. - $Fe/TiO_2(n)$ → $Fe(NO_3)_3$ (Sal precursor); - $Fe/TiO_2(c)$ → $FeCl_3$ (Sal precursor); - $Fe/TiO_2(s)$ → $Fe_2(SO_4)_3$ (Sal precursor). ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão com 0,2 g L^{-1} do catalisador; - Radiação UV	▪ *Caracterização dos catalisadores* **Para o Fe/TiO_2**: - Ocorreu redução da S_{BET} em relação ao TiO_2; - Não há decréscimo nas percentagens das fases anatásio e rutilo; - Presença da fase hematita nas amostras com mais do que 5% de Fe; - Não observaram alteração da energia de *band gap* (*Eg*) em relação ao TiO_2. ▪ *Ensaios de degradação* -Observou-se um aumento da degradação da solução de acetofenona com o aumento da percentagem de Fe adicionado no fotocatalisador.	Surolia *et al*. (2007)
Soluções de fenol Concent.: 1,88 mg L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,5% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comercial P25; - $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Sal precursor); - Homogenização (48h) → secagem a 120°C (24h) → calcinação à 500°C (24h) na presença de ar. ▪ *Mistura física →Sulfetação →Tratamento Termico* - x = 0 ($TiO_{2(c)}$) e 0,005 ($Fe_xTi_{1-x}O_2$) (x = razão Fe/Ti); - elementos em pó: Ti, S e Fe - Ti, S e Fe → Sulfidação a 800°C (96h) → Fe_xTiS_2 → calcinação a 550°C (2h) na presença de ar → $Fe_xTi_{1-x}O_2$. ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão com 0,5 g L^{-1} do catalisador - Radiações: UV e visível;	▪ *Caracterização dos catalisadores* - Capacidade de absorção na região do visível: $Fe_xTi_{1-x}O_2$ > > Fe/TiO_2; - Fe/TiO_2 e TiO_2 P25→ Apresentam as fases anatásio e rutilo; - $TiO_{2(c)}$ e $Fe_xTi_{1-x}O_2$→ Apresentam somente a fase anatásio; - $Fe_xTi_{1-x}O_2$ → presença de SO_2 no catalisador sintetizado. ▪ *Ensaios de degradação* Com a radiação visível: - Todas as amostras dopadas com Fe apresentaram um aumento na taxa de degradação catalítica em relação ao TiO_2; - A taxa de degradação da solução com $Fe_xTi_{1-x}O_2$ foi superior a Fe/TiO_2; Com a radiação UV - A taxa de degradação com Fe/TiO_2 foi superior a $Fe_xTi_{1-x}O_2$.	Nahar *et al*. (2007)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 - Principais estudos empregando o sistema Fe/TiO_2 como agente fotocatalítico no tratamento de efluentes líquidos (cont.).

Modelo de poluente	Experimental	Resultados	Referências
Soluções de aminas: heterocíclicas (4-picolina, 6-metilquinolina e 8-metilquinolina) diluídas em água destilada ou acetonitrila. Concent.: 0,175 mol L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,5% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte:TiO_2 comercial P25 (Calcinado a 500°C por 24h); - $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Sal precursor); Homogenização → secagem a 110°C (24h) → calcinação a 450°C (4h) na presença de ar. ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão com 2,5 g L^{-1} do catalisador; - Com injeção de O_2 puro; - Radiação UV;	▪ *Caracterização dos catalisadores* - Redução (38%) do valor da S_{BET} do Fe/TiO_2 em relação ao TiO_2; - Redução (21%) da razão anatásio/rutilo do Fe/TiO_2 em relação ao TiO_2. ▪ *Ensaios de degradação* *4-picolina em H_2O: TiO_2 (97,8% de degradação) e Fe/TiO_2 (100%) após 2h; *4-picolina em acetonitrila: TiO_2 (6,8%) e Fe/TiO_2 (13,8%) após 24h; *6 e 8-metilquinolina em H_2O: TiO_2 (16,4% e 23,3%) e Fe/TiO_2 (26,8% e 28,8%) após 2h; *6 e 8-metilquinolina em acetonitrila: 24 e 144h para a decomposição total. Em geral: Taxa de degradação com Fe/TiO_2 >> TiO_2.	Navío *et al*. (2008)
Solução de 4-nitrofenol Concent.:1,0 x10^{-2} mol L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 e 1,0% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comerciais P25 e UV-100; - $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Sal precursor); - Homogenização (1h) → secagem a 100°C (24h) → calcinação a 500°C (4h). ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão com 2 g L^{-1} do catalisador - Radiação: visível	▪ *Caracterização dos catalisadores* **Para o Fe/TiO_2**: - Fe não detectado. - Redução dos valores da energia de *band gap* (*Eg*) em relação ao TiO_2, principalmente para concentrações baixas de ferro -Formação de agregados nas amostras incorpodada com ferro; -Aumento da dimensão dos agregados com a concentração de Fe adicionado; ▪ *Ensaios de degradação* -Melhor resultado → 80,05% de degradação de 4-nitrofenol com 0,25% Fe/TiO_2 (com o suporte P25) em120 min.	Yalçun *et al*. (2010)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 - Principais estudos empregando o sistema Fe/TiO_2 como agente fotocatalítico no tratamento de efluentes líquidos (cont.).

Modelo de poluente	Experimental	Resultados	Referências
Surfactante dodecilbenzeno sulfonato (SDBS) Concent. : 470 mg L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,5% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comercial P25; - $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Sal precursor); - Homogenização → Secagem a 100°C em ar (24h) → Calcinação a 500°C (4h) na presença de ar → tratamento com radiação (fluxo de elétrons ou gama). ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão: 5 g L^{-1} do catalisador; - Injeção de fluxo de oxigênio (vazões de 4 e 8 $dm^3\ h^{-1}$) - Radiação UV.	▪ *Caracterização dos catalisadores* -Presença das fases anatásio e rutilo, assim como Fe_2O_3 (hematita), $FeTiO_3$ (ilmenita) e Fe^0 (ferro metálico), tanto nas amostras calcinadas quanto nas amostras tratadas com as radiações de fluxo de elétrons ou gama; -Amostras dopada e tratada com fluxo de elétrons exibiram alta homogeneidade na dispersão das espécies de ferro e alta quantidade da fase $FeTiO_3$. ▪ *Ensaios de degradação* - fotocatalisadores dopados e tratados com fluxo de elétrons ou radiação-γ foram eficientes no tratamento fotocatalítico do surfactante SDBS em relação aos catalisadores TiO_2 e Fe/TiO_2 apenas calcinados.	Bzdon *et al*. (2012)
Solução de fenol Concent.: 20 mg L^{-1} $pH_{natural}$: 5	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 1,0% m/m de *X* em TiO_2; *X* = Co, Cu, Fe e Mo. - Suporte: TiO_2 comercial P25; - Sais precursores: $Co(NO_3)_2.6H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ e $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ - Homogenização da mistura (24h) → Secagem a pressão reduzida (100 mbar; 373 K) → Secagem a 100°C em ar (24h) → Calcinação a 500°C (6h); ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão: 0,5 g L^{-1} do catalisador; - Injeção de fluxo de ar: 10 mL/s; - Radiações UV e visível;	▪ *Caracterização dos catalisadores* - Áreas dos catalisadores dopados foram muito similares ao TiO_2 (57 $m^2\ g^{-1}$); - Diminuição do diâmetro médio de poros das amostras dopadas em relação ao TiO_2; - Diminuição dos valores da *Eg* das amostras dopadas em relação ao TiO_2. ▪ *Ensaios de degradação* -Radiação UV (2h) → Melhor resultado: TiO_2 (89,6%) > Fe/TiO_2 (30,1%); -Radiação visível (2h) → Melhor resultado: TiO_2 (11,4%) ≈ Mo/TiO_2 > Fe/TiO_2 (3%); Posteriomente realizaram dopagens: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0%Mo/TiO_2. -Com a radiação UV (2h): → Melhor resultado: 2%Mo/TiO_2 (96,2% de degradação); -Com a radiação visível (2h): → Melhor resultado: 2%Mo/TiO_2 (14,3%) > TiO_2 (11,4%).	Dobrosz-Gómez *et al*. (2015)

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 6 - Principais estudos empregando o sistema Fe/TiO_2 como agente fotocatalítico no tratamento de efluentes líquidos (cont.).

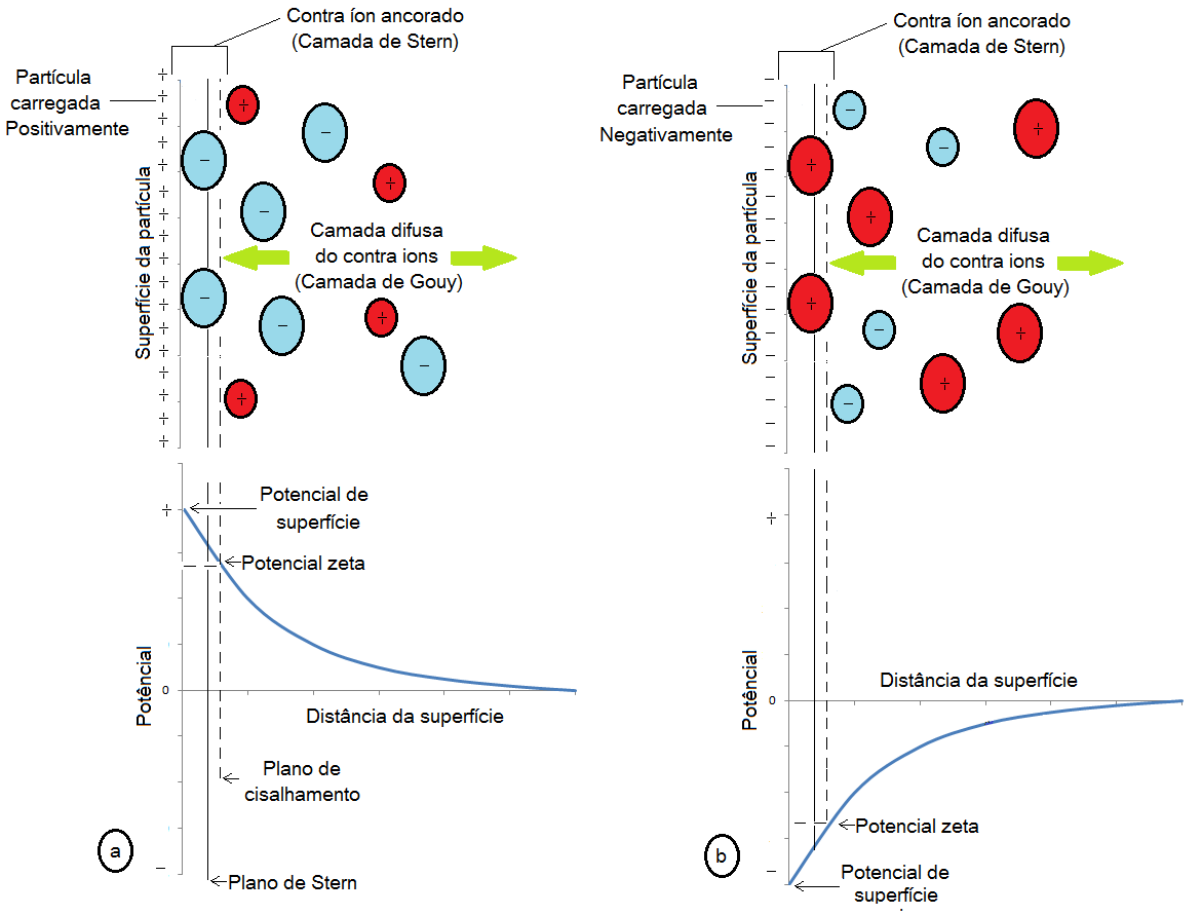
Modelo de poluente	Experimental	Resultados	Referências
Solução de ácido húmico Concent.: 50 mg L^{-1}	▪ *Síntese pelo método de impregnação* - 0,25% m/m de Fe^{3+} em TiO_2; - Suporte: TiO_2 comerciais P25 e UV-100; - $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ (Sal precursor); - Homogenização (1h) → Lavagem com H_2O → Separação (centrifugação) → secagem a 80°C (24h) → calcinação a 350°C (3h). ▪ *Reação fotocatalítica* - Em suspensão: com 0,25 g L^{-1} do catalisador; - Radiações UV e visível	▪ *Caracterização dos catalisadores* -Redução dos valores das S_{BET} nos fotocatalisadores dopados em relação ao TiO_2 (P25 ou UV-100): P25 (~55 m^2 g^{-1}) → $Fe/TiO_{2\ P25}$ (33 m^2 g^{-1}); UV-100 (> 250 m^2 g^{-1}) → $Fe/TiO_{2\ UV\text{-}100}$ (67 m^2 g^{-1}). -Redução dos valores da E_g das amostras dopadas: P25 (3,01 eV) → $Fe/TiO_{2\ P25}$ (2,55 eV); UV-100 (3,20 eV) → $Fe/TiO_{2\ UV\text{-}100}$ (2,43 eV). ▪ *Ensaios de degradação* -Com as radiações UV e VIS → atividades fotocatalíticas das amostras dopadas foram inferiores aos suportes P25 e UV-100; - Melhor fotocatalisador → TiO_2 P25.	Birben *et al*. (2016)

Fonte: O autor, 2017.

2.8 **Dupla Camada Elétrica e Potencial Zeta**

Independentemente da carga na superfície da partícula (positiva ou negativa), a carga final que esta apresentará será balanceada com uma região de contraíons com carga oposta à da superfície. Dessa forma, formando uma "estrutura" chamada de Dupla Camada Elétrica (DCE), conforme mostra a Figura 14 (ANDERSON, 2015; NGUYEN; AMIRI, 2014; FAIRHUST; LEE, 2011).

Figura 14. Representação da estrutura da DCE de acordo com a teoria de Stern.



Fonte: modificado de ANDERSON, 2015; NGUYEN; AMIRI, 2014; FAIRHUST; LEE, 2011.

Sendo negativa a carga da superfície da partícula (Figura 14b), há um acúmulo de contraíons carregados positivamente na região da interface sólido-líquido. Supõe-se que alguns desses contraíons estejam ligados de forma transiente à superfície, formando uma região mais próxima (um envoltório de cargas positivas) conhecida como camada de Stern e uma região externa chamada de camada difusa. Este efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces é chamado de potencial zeta. Portanto, potencial zeta é o nome que damos para o potencial elétrico formado ao redor da superfície da partícula em contato com o meio líquido em que ela está enserida (ANDERSON, 2015; MIANXIN *et al*., 2008), sendo representado universalmente pela letra grega zeta ξ.

O uso do valor do potencial zeta medido pode ser utilizado em processos de rotina, controle de qualidade e em pesquisa científica. Dentre as diversas aplicações, destaca-se o seu uso no processo de concentração de minério de ferro por flotação que vem sendo largamente empregado pelas indústrias minério-metarlúgicas (LIMA; QUIRINO, 2003). O conhecimento do potencial das partículas é fundamental para entender como obter as condições operacionais mais favoráveis dentro do sistema de flotação (ANDERSON, 2015; LIMA; QUIRINO, 2003). Ainda encontra bastante uso no tratamentos de efluentes e águas por meio da técnica de coagulação/floculação, de certa maneira, está associada à redução do potencial zeta a valores (entre + 10 mV e -10 mV), que permitam a posterior aglutinação de partículas (CREMASCO, 2012; LEROY *et al*., 2011; DINGER, 2006).

Sabe-se que à medida que se aumenta a distância da superfície da partícula (carregada positivamente), as medidas do potencial zeta (na ordem de milivolts) das partículas diminui (ANDERSON, 2015). Vale salientar que as medidas do potencial zeta são influenciadas por diversos fatores, tais como a composição química da superficie da partícula e do solvente circundante, o valor do pH no meio ambiente e íons em suspensão (LIAO *et al*., 2009).

Cada espécie de partícula tem um único ponto isoelétrico, que é definido como o pH ao qual a carga superficial da partícula tem o valor igual a zero (ANDERSON, 2015; DINGER, 2006). O ponto isoelétrico é uma medida importante e está diretamente relacionado à estabilidade de dispersões coloidais.

Segundo Gómez-Merino *et al*. (2015), o processo de adsorção pode ser avaliado pela carga superficial da partícula em suspensão através dos íons H^+ e OH^-, que são chamados de íons de superficie ou determinantes de potencial (CASTRO; GOUVÊA, 2000). Deste modo, o potencial zeta pode ser correlacionado com as propriedades interfaciais do material em suspensão em meio aquoso.

3 **MATERIAIS E MÉTODOS**

3.1 **Síntese de Catalisadores Fe/TiO_2**

Neste trabalho, foram preparados fotocatalisadores a partir do suporte dióxido de titânio (Aeroxide® TiO_2 P25; Evonik) gentilmente cedido pela Evonik Industries (estudos realizados no Brasil) e pelo Doutor Ignácio Maldonado Rubio da Plataforma Solar de Almería, Espanha (estudos realizados em Portugal). Como dopantes, foram utilizados sais de ferro ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$ da marca Panreac e $FeCl_3.6H_2O$ da marca Vetec).

Para o preparo dos catalisadores, utilizou-se o método de impregnação do TiO_2 porque esta é uma estratégia bem sucedida que vem sendo amplamente explorada para possibilitar a utilização do fotocatalisador na região do visível, reduzir o processo de recombinação do par elétron-lacuna e melhorar a sua estabilidade (LITTER; NAVÍO, 1996; NAVIO *et at*., 2008; DOLAT *et al*., 2014; DOBROSZ-GOMEZ *et al*., 2015). Ressalta-se ainda, que a metodologia de preparo pelo método de impregnação é uma técnica muito simples e de fácil controle em relação aos outros métodos de dopagem. Em função disso foram sintetizados focatalisadores de Fe/TiO_2, por dopagem de dióxido de titânio como será descrito a seguir.

- Adotou-se uma nomenclatura de identificação de amostras do tipo **ABC:**em **A,** indica-se o material de partida usado. Sendo (**Ti**) para o TiO_2 não calcinado e (Ti500) para o TiO_2 calcinado a 500ºC.
- Em **B,** identifica-se o elemento dopante e, entre parêntesis, o tipo de sal utilizado, isto é, **Fe(X)** sendo **X** = **N** ou **Cl**, para nitrato ou cloreto férrico, respectivamente.
- Em **C,** identifica-se a temperatura final de calcinação (500ºC) dos materiais que foram submetidos a este tratamento após introdução do Fe e secagem em estufa, a 100ºC.

A dopagem do dióxido de titânio com íons Fe^{3+} já foi estudada utilizando o método de impregnação (NAVIO *et al*., 1991; LITTER; NAVÍO, 1996; NAVÍO *et al*., 1998; NAVÍO *et al*., 1999a, NAVÍO *et al*., 1999b; ARAÑA *et al*., 2003; ARAÑA *et al*., 2004; NAVIO *et al*., 2008). Entretanto, a grande maioria dos trabalhos mencionados adota o sal $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ na impregnação do dióxido de titânio. Pela pesquisa bibliográfica realizada, foi encontrado um estudo realizado por BUDDEE *et al*. (2011) que mostrou que a utilização do método de impregnação com o sal $FeCl_3.6H_2O$ e o suporte TiO_2 amorfo resultou no deslocamento da banda de absorção desse semicondutor para regiões de menor energia (região do visível). Por isso, pensou-se em utilizar esse sal porque poderia levar a uma melhoria da atividade catalítica sob luz visível.

No preparo dos catalisadores de Fe/TiO_2 por impregnação úmida, foram usados 0,5% em massa de Fe em TiO_2 ($V_{solução} = 10\ V_{poros}$) utilizando os sais precursores de nitrato férrico 9-hidratado ou cloreto férrico 6-hidratado P.A. Foram dissolvidos 0,1849g do sal $Fe(NO_3)_3.9H_2O$ ou 0,1219 g do sal $FeCl_3.6H_2O$ em água destilada para impregnação de 5g do suporte TiO_2 comercial (Ti) ou do TiO_2 calcinado a 500ºC (Ti500). Promoveu-se a mistura, até a completa homogenização da amostra que posteriormente foi seca por 24h, a 100°C, em estufa. Os produtos obtidos foram denominados como TiFe(X) ou Ti500Fe(X), em que X é o Cl ou o N. Uma parte das amostras dopada com Fe foi calcinada em mufla na temperatura de 500°C, por 6 h (5ºC/min). Após a calcinação, os produtos castanho claros foram designados como TiFe(X)500 ou Ti500Fe(X), onde também X é o Cl ou o N. A Tabela 7 mostra os catalisadores preparados e respectivas identificações.

Tabela 7 - Identificação dos catalisadores através de códigos.

Material de partida	**Código de Identificação**
TiO_2	
TiO_2 sem ser calcinado	Ti
TiO_2 calcinado a 500°C	Ti500
Catalisadores de Ferro	
TiO_2 previamente calcinado a 500°C foi dopado com sol. de $FeCl_3$ $6H_2O$ (0,5% m/m de Fe), seco e posteriormente calcinado a 500°C.	Ti500Fe(Cl)500
TiO_2 sem ser calcinado foi dopado com sol. de $FeCl_3$ $6H_2O$ (0,5% m/m de Fe), seco e posteriormente calcinado a 500°C.	TiFe(Cl)500
TiO_2 calcinado 500°C foi dopado com sol. de $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ (0,5% m/m de Fe), seco e posteriormente calcinado a 500°C.	Ti500Fe(N)500
TiO_2 sem ser calcinado foi dopado com sol. de $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ (0,5% m/m de Fe), seco e posteriormente calcinado a 500°C.	TiFe(N)500
TiO_2 sem ser calcinado foi dopado com sol. de $Fe(NO_3)_3$ $9H_2O$ (0,5% m/m de Fe) e posteriormente seco a 100°C.	TiFe(N)100
TiO_2 sem ser calcinado foi dopado com sol. de $FeCl_3$ $6H_2O$ (0,5% m/m de Fe) e posteriormente seco a 100°C.	TiFe(Cl)100

Fonte: O autor, 2017.

3.2 **Caracterização dos catalisadores**

Para a caracterização dos catalisadores foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios X (DRX), análise textural (BET), espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS/UV-Vis), espectroscopia por absorção atômica (AA) e potencial zeta (PZ).

3.2.1 Caracterização Estrutural

O efeito da incorporação de Fe^{3+} sobre a estrutura do dióxido de titânio foi avaliado por difração de raios X na forma de pó espalhado sobre uma lâmina de vidro vazada. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro D8 Advance (Marca Bruker) usando radiação Kα do cobre filtrada por um monocromador a 40 kVA e 1,5418 Å, com velocidade de aproximadamente 0,02º por 0,5 segundos e uma varredura de ângulo (2θ) na faixa de 10-90º.

A abundância relativa da fase rutilo em relação à fase anatásio nas amostras foi calculada pela Equação 21 (DU *et al*., 2008):

$$Fr = \left[\frac{1{,}26\,Ir}{Ia + 1{,}26Ir}\right] \qquad (21)$$

onde,

Fr é a fração rutilo;

Ir e Ia são as maiores intensidades do rutilo (plano 110) e anatásio (plano 101), respectivamente.

3.2.2 Caracterização Textural

A incorporação do Fe pode provocar alterações texturais importantes no TiO_2. As áreas específicas (método BET) foram obtidas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 na temperatura de -196°C, utilizando o equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020 da Micromeritics. Preliminarmente às análises, foi realizado um pré-tratamento das amostras (cerca de 0,2 g) na temperatura de 300°C, com vácuo por 12 horas, para remoção de água fisissorvida.

3.2.3 Espectroscopia por refletância difusa na região UV-VIS (DRS/UV-Vis)

A análise de espectroscopia por refletância difusa na região UV-VIS foi realizada com o objetivo de verificar a possível mudança ótica em direção à região do visível devido à incorporação de dopante ao dióxido de titânio. Além disso, a análise de DRS pode ser utilizada para se obter o valor de *band gap* dos catalisadores sintetizados.

Os espectros por refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRS/UV-Vis) foram coletados em um equipamento Varian Cary 5000, na região espectral compreendida entre 200 e 800 nm, com velocidade de 600 nm min^{-1}. As medidas de referência (branco) foram realizadas com o sulfato de bário puro (Sigma-aldrich; ReagentPlus, 99%). O equipamento utilizado pertence a LAME (Laboratório Multiusuário de Espectroscopia) do IQ-UFF. De forma a separar a contribuição do suporte, a reflectância da amostra foi subtraída da reflectância do suporte puro e, então, calculou-se a função Kubelka-Munk, F (R_∞).

Na técnica de DRS, a amostra e a referência são comparadas em relação à intensidade de luz dispersada, em função do comprimento de onda. Na teoria de Kubelka-Munk, o fluxo de iluminação difusa monocromático e o fluxo de luz difusivamente dispersado pela amostra são aproximados por dois fluxos contrários e perpendiculares à superfície da camada de espessura infinita do catalisador. A função Kubelka-Munk foi obtida através da Equação 22:

Na qual: $R_\infty = 10^{-\text{Absorvância (resultante)}}$

Absorvância(resultante) = Absorvância (amostra) – Absorvância (referência)

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \qquad (22)$$

$$[F(R_\infty)\, h\nu]^{1/2} \qquad (23)$$

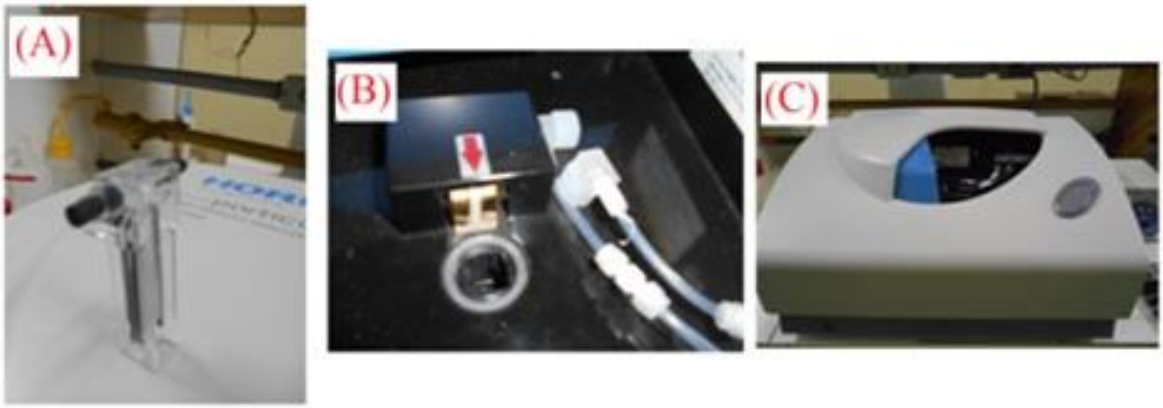
3.2.4 Espectroscopia por absorção atômica (AA)

A técnica de espectroscopia por absorção atômica foi utilizada para determinar a percentagem elementar de ferro (%Fe) presente nas amostras de Fe/TiO_2 e a concentração de ferro dissolvido no meio reacional, usando o equipamento da Perkin Elmer modelo AA-300. Para a quantificação do ferro presente na amostra sólida, fez-se necessária a abertura da amostra, de forma a disponibilizar o elemento em solução. Foram pesados cerca de 0,05 g da amostra de Fe/TiO_2 em um tubo falcon de teflon e, posteriormente, foram adicionados à mesma e à amostra corresponde ao branco, 4 mL de água régia (mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico) e 5 mL de ácido fluorídrico. Posteriormente, o tubo falcon contendo a amostra foi inserido em um bécher com água aquecida em chapa de aquecimento a 100°C, por aproximadamente, 1h ou até que a mesma ficasse límpida. O aquecimento foi mantido para eliminar todo o ácido fluorídrico sem que a amostra ficasse totalmente ressecada.

3.2.5 Potencial Zeta (PZ)

A medição do potencial zeta, ou atração/repulsão eletrostática, foi realizada com 10 mg de cada catalisador e 20 mL de água ultrapura (pH = 5,6). O sistema foi mantido durante 30 minutos, sob agitação, para que o equilíbrio referente à adsorção das moléculas de água pelo catalisador fosse atingido. Alíquotas de 5 mL da suspensão foram injetadas em célula descartável (Figura 15A), conectada ao equipamento (Figura 15B) e mensurado o potencial no analisador de nanopartícula SZ100 Horiba Scientific (Figura 15C).

Figura 15 – A medição do potencial zeta no analisador de nanopartícula.



Legenda: A – Célula descartável do analisador; B – espaço no equipamento para conectar a célula descartável; C – Analisador de nanopartícula SZ100.
Fonte: O autor, 2017.

3.3 **Substâncias utilizadas nos testes fotoquímicos**

Para avaliação dos fotocatalisadores preparados, foram escolhidos o corante Índigo Carmim e os pesticidas formulados (comerciais) Tamaron BR (Bayer) e Lannate BR (Du Pont). A seguir, serão apresentados, separadamente, os estudos realizados para cada uma das substâncias.

3.3.1 Corante Indigo Carmim (IC)

A seleção do corante IC levou em conta o fato dele ser amplamente utilizado na indústria têxtil como agente corante dos *blue jeans* e a toxicidade, agravada pela alta solubilidade em água e a dificuldade em ser removido pelos sistemas de tratamento convencionais. Em função disso, experimentos foram realizados com o corante IC com o objetivo de avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados sob a radiação visível. Além da fotocatálise (catalisador/Vis) e da fotólise (radiação visível, sem catalisador), tratamentos adicionais foram realizados com as associações H_2O_2/Vis, catalisador/H_2O_2 (no escuro) e o sistema Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis. Testes de toxicidade da solução do corante após tratamento também foram realizados com o uso de sementes de alface (*Lactuca sativa*).

Detalhes sobre a unidade experimental e as condições reacionais utilizadas serão apresentados nos itens 3.4.1 e 3.5, respectivamente.

3.3.2 Produto comercial Tamaron

Foi selecionado o pesticida Tamaron para os estudos de degradação, pois ele apresenta potencialidade de toxicidade em meio aquoso. O produto comercial Tamaron tem como princípio ativo o metamidofós, que é um eficiente inseticida e acaricida com ação de contato e ingestão. O ingrediente ativo metamidofós no cenário internacional tem sido alvo de proibições em diversos países, especialmente na União Europeia e nos Estados Unidos. No Brasil, o ingrediente ativo metamidofós foi proibido em junho de 2012. No entanto, é importante destacar que um dos produtos de degradação do agrotóxico acefato (O,S-dimetil-acetilfosforoamidotioato) é o metamidofós (SHEN *et al*., 2011; PINJARI *et al*., 2012; NEGISHI *et al*., 2012; CARNEIRO *et al*., 2015; KUMAR *et al*., 2015), que é liberado ou transportado para o meio ambiente. O fato de o acefato ser ainda utilizado em elevada quantidade no país deve ser motivo de preocupação para os órgãos da saúde. Levando-se em consideração os resultados obtidos nos ensaios de fotocatálise com o corante IC, foram selecionados os melhores catalisadores para serem utilizados sob a luz visível e solar, na degradação do pesticida Tamaron. Além disso, experimentos de adsorção e fotólise foram realizados durante o intervalo de 60 minutos, para avaliar os efeitos individuais do catalisador e da radiação, respectivamente, sobre a degradação do ingrediente ativo metamidofós.

3.3.3 Produto comercial Lannate

O produto comercial Lannate foi utilizado nos estudos de degradação, pois apresenta potencialidade de toxicidade em meio aquoso. Lannate tem como ingrediente ativo o metomil, que é muito utilizado nas pulverizações das lavouras no Estado do Rio de Janeiro. Do mesmo modo, a avaliação dos materiais mais promissores, dentre os utilizados nos ensaios com o corante IC, foi realizada através da fotocatálise utilizando luz visível e solar como fontes de

irradiação na degradação do produto comercial Lannate. Além disso, foram realizados ensaios de adsorção e fotólise.

Para ambos pesticidas, detalhes sobre as unidades experimentais (itens 3.4.1 e 3.4.2) e condições reacionais (item 3.6) serão apresentados a seguir.

3.4 **Unidades experimentais**

3.4.1 Sistema fotocatalítico com luz visível

O sistema fotocatalítico com radiação visível é constituído por um fotorreator (béquer de vidro) com capacidade máxima de 100 mL, como mostra a Figura 16. Este fotorreator é do tipo tanque agitado, isto é, com o catalisador na forma suspensa. A homogeneidade do sistema é alcançada através de um agitador magnético que auxilia na dispersão do catalisador. Cada sistema de radiação é composto de uma lâmpada de vapor de mercúrio Osram 125W HPL-N (média pressão de mercúrio) e uma campânula de metal que ajudava a refletir a luz para o fotorreator. Neste tipo de lâmpada comercial, o filamento é protegido por um bulbo de vidro que contém fósforo para absorver a radiação UV (UV-A e UV-B) e emitir na região do visível (OLIVEIRA *et al*., 2011).

Figura 16 – Fotografia do aparato experimental fotocatalítico sob luz visível, constituído do reator e da lâmpada de vapor de mercúrio (sistemas fotocatalíticos independentes).

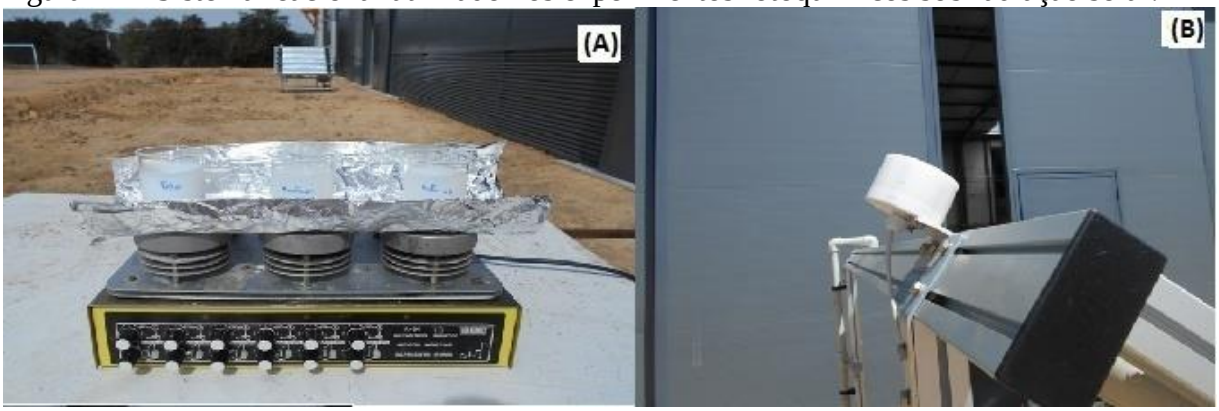
Fonte: O autor, 2017.

Nos experimentos fotocatalíticos, a lâmpada ficava a uma distância de 25 cm da superfície do fotorreator contendo a solução a ser utilizada na degradação. A distância da lâmpada à amostra foi ajustada de modo a minimizar o aquecimento (temperatura de aproximadamente 32ºC) e evaporação da amostra e esta montagem experimental já produziu resultados confiáveis para diversos outros estudos (MAIA, 2012; MAIA *et al*., 2014; SAGGIORO, 2014; SAGGIORO *et al*., 2015).

3.4.2 Sistema fotocatalítico com radiação solar

Os experimentos expostos à radiação solar, por sua vez, foram feitos em ambiente aberto, constituído por um fotorreator que continha 100 mL da solução do pesticida, como mostrado na Figura 17. As soluções ficaram em agitação constante, garantida pelo agitador magnético. Os ensaios foram realizados na Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Portalegre, Instituto Politécnico de Portalegre (Portugal). Os testes foram iniciados a partir de 11h30min até às 15h30min (07/04/2016) e, a cada 60 minutos, eram monitoradas as temperaturas das soluções dos produtos comerciais Tamaron (600 mg/L de metamidofós) e Lannate (200 mg/L de metomil) e as medidas das intensidades da radiação solar UV-A com o radiômetro marca ACADUS 85-PLS (Figura 16B), como podemos ver no Apêndice C.

Figura 17 – Sistema reacional utilizado nos experimentos fotoquímicos sob radiação solar.



Legenda: A – Sistema reacional utilizado nos experimentos expostos à radiação solar; B – Radiômetro da marca ACADUS 85-PLS utilizado para mensurar a radiação UV-A.
Fonte: O autor, 2017.

3.5 **Estudos de degradação com o corante IC**

3.5.1 Testes fotocatalíticos (catalisador/Vis)

Os experimentos de degradação sob luz visível com o corante IC foram realizados na unidade descrita anteriormente (Figura 15). Antes de iniciar os experimentos, manteve-se o sistema (solução do corante + catalisador) sob agitação contínua, durante 30 minutos, no escuro, a fim de que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção entre o catalisador e a solução do corante IC. Foi empregado um volume inicial de 100 mL da solução do corante IC (30 mg L^{-1}) e a concentração de 0,01 ou 0,1 g L^{-1} de cada fotocatalisador. Este sistema era exposto à radiação visível, sob agitação contínua, durante 300 minutos. Alíquotas de 5 ml foram coletadas do reator de 15 em 15 minutos, centrifugadas (4000 rpm; 15 minutos), avaliando-se, a percentagem de descoramento do corante. Além disso, foi realizado experimento de fotólise para avaliar o efeito individual da radiação visível na degradação do corante IC. Para os testes de fotólise, utilizou-se a mesma unidade reacional empregada nos experimentos de fotocatálise e a mesma concentração de solução do corante IC, porém na ausência do catalisador.

3.5.2 Sistema $Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis$

Para a realização dos ensaios utilizando o sistema $Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis$, utilizou-se 100 mL da solução do corante IC na concentração de 30 mg L^{-1} e 0,1 g L^{-1} de catalisador na mesma unidade dos testes fotocatalíticos (Figura 15). A esta mistura, em suspensão, era adicionada, sob gotejamento lento, solução de H_2SO_4 (Vetec Química Fina LTDA**,** 95% de pureza) até atingir pH ácido (~3) sob agitação constante, por meio de um agitador magnético, na temperatura ambiente (aproximadamente 30ºC). Após isso, adicionava-se, com auxílio de uma micropipeta, 0,20 µL de solução comercial de peróxido de hidrogênio, H_2O_2, de uma solução aquosa diluída (Hemafarma Com. e Indústria Farmacêutica LTDA, 3% m/V). Após isso, a solução era exposta à radiação visível durante o tempo de reação total de 50 minutos e alíquotas de 5 mL eram coletadas do reator de 10 em 10 minutos, filtradas através de

membrana de vidro (Microfiltro Fibra de vidro - GF-5 -MACHEREY-NAGEL), avaliando-se, a percentagem de descoramento do corante. Para uma melhor análise dos resultados, também foram avaliadas as seguintes associações: catalisador+Luz visível, H_2O_2+Luz visível e catalisador +H_2O_2 (na ausência de radiação).

Além disso, para verificar se houve lixiviação do ferro presente no catalisador para a fase líquida nos experimentos de foto-Fenton, foi realizado um teste adicional, em que se determinou a concentração de ferro dissolvido no meio reacional ao final de 300 minutos de experimento. Este teste foi realizado somente com os catalisadores tratados à temperatura de 100º C, amostras TiFe(N) e TiFe(Cl), já que nesta temperatura baixa o Fe poderia não ter se aderido bem ao TiO_2 e a Ao final, filtrou-se a amostra e realizou-se a análise de absorção atômica em duplicatas.

3.5.3 Fitotoxicidade (teste de germinação)

A toxicidade da solução do corante IC, antes e após os tratamentos, foi avaliada por uso de sementes de alface (*Lactuca sativa*). Para o experimento, foram utilizadas placas de Petri de 10 cm como suporte. As dosagens para o grupo de teste foram: 4 mL da solução do corante IC antes e tratado, em cada placa. Já para o controle negativo (CN) foram utilizados 4mL de água destilada. Em seguida, foram adicionadas 20 sementes de alface que foram colocadas sobre o papel germitest com um par de pinças e espaçadas o suficiente para permitir o crescimento das raízes. As placas foram colocadas em sacos plásticos para evitar a perda de umidade e incubadas durante 5 dias (120 horas) a 22 ± 2°C. Cada ensaio foi feito em triplicata. O índice de germinação (IG) foi calculado por contagem do número de sementes germinadas e o comprimento médio da raiz observada em cada uma das amostras em comparação com o controle negativo (NASCIMENTO, 2002; GARCIA *et al*., 2009).

Uma semente foi considerada germinada quando o comprimento da raiz era igual ou superior a 2 mm. Para a determinação do IG, combinam-se as medidas de germinação das sementes ao CN com o comprimento da raiz relativo ao CN. O IG foi calculado pela Equação 24 (NASCIMENTO, 2002; GARCIA *et al*., 2009):

$$IG = \frac{\text{n° total de sementes germinadas na amostra}}{\text{n° total de sementes germinadas no controle}} \times \frac{\text{média do tamanho da raiz na amostra}}{\text{média do tamanho da raiz no controle}} \times 100 \qquad (24)$$

Para verificar se a não germinação das sementes seria provocada pelo baixo valor de pH (pH ≈ 3) nos experimentos de foto-Fenton, houve ajuste do pH (pH natural da solução de corante ≈ 6) com a adição de NaOH (0,1N) preliminarmente aos testes de toxicidade. Os testes de toxicidade foram realizados com as amostras filtradas, obtidas após 300 min de experimento.

3.6 **Estudo de degradação dos produtos comerciais Tamaron e Lannate**

Foram realizados experimentos fotocatalíticos para avaliar a degradação dos produtos comerciais Tamaron (metamidofós) e Lannate (metomil) sob as radiações visível e solar. Baseando-se nos resultados obtidos na descoloração do corante IC, foram selecionados os catalisadores TiO_2, TiFe(Cl)500, TiFe(N)500, TiFe(Cl) e TiFe(N) para realização dos ensaios de degradação dos produtos comerciais Tamaron e Lannate.

3.6.1 Testes fotocatalíticos no visível

Para a realização dos testes catalíticos na região do visível, foi utilizada a mesma unidade reacional mostrada anteriormente (Figura 15). Em um bécher, foram adicionados 100 mL do produto comercial Tamaron ou Lannate (30 mg L^{-1} ou 20 mg L^{-1} do ingrediente ativo metamidofós ou metomil, respectivamente) e a massa de 0,1 g L^{-1} ou 1 g L^{-1} do fotocatalisador. Antes de iniciar os experimentos, mantinha-se o sistema (solução do pesticida + catalisador) sob agitação contínua, durante 30 minutos, no escuro, a fim de que fosse estabelecido o equilíbrio de adsorção entre o catalisador e a solução do pesticida. A homogeneidade do sistema reacional era mantida por meio de um agitador magnético, na temperatura ambiente. Após isso, as soluções contendo os ingredientes ativos metamidofós ou metomil eram expostas à radiação visível. As amostras eram coletadas em intervalos pré-estabelecidos, centrifugadas e determinava-se a quantidade de metamidofós ou metomil degradada. O tempo total de reação para produto comercial Tamaron foi de 300 minutos, enquanto que para o Lannate o tempo total de reação foi de 180 minutos, sendo retiradas alíquotas do reator, periodicamente, para posterior análise.

3.6.2 Degradação utilizando radiação solar

Para a realização dos testes de fotocatálise sob radiação solar, utilizou-se a unidade reacional (Figura 16) que consistia de um bécher contendo 100 mL do produto comercial Tamaron ou Lannate (30 mg L^{-1} ou 20 mg L^{-1} do ingrediente ativo metamidofós ou metomil, respectivamente) e 1 g L^{-1} de catalisador (somente os três melhores catalisadores obtidos nos testes realizados na região do visível). Esta mistura em suspensão, então, permaneceu sob agitação constante na ausência de radiação por 1 hora. Em seguida, a mistura foi exposta à luz solar por 4 horas. Alíquotas eram coletadas do reator em intervalos pré-estabelecidos de 60 em 60 minutos, centrifugadas, avaliando-se o grau da degradação dos pesticidas. Adicionalmente, experimentos individuais de adsorção e de fotólise também foram realizados.

Os experimentos de adsorção foram realizados durante o intervalo de tempo de 1h, visto ser mais do que suficiente para atingir o equilíbrio de adsorção. Para a realização dos testes de adsorção, utilizou-se a mesma unidade reacional (Figura 16) que consistia de um bécher contendo 100 mL do produto comercial Tamaron ou Lannate (30 mg L^{-1} ou 20 mg L^{-1} do ingrediente ativo metamidofós ou metomil, respectivamente) e 1g L^{-1} do fotocatalisador (somente os três melhores catalisadores dos testes na região do visível). Esta mistura em suspensão permaneceu sob agitação constante, porém na ausência da radiação solar.

Para o estudo da fotólise, utilizou-se a mesma unidade reacional empregada nos experimentos anteriores (Figura 16) e 100 mL da solução do produto comercial Tamaron ou Lannate na mesma concentração, na ausência do catalisador. A exposição à luz solar foi de 5 horas, sendo retiradas alíquotas para posterior análise.

3.7 Monitoramento do Processo Fotoquímico

Para monitorar o descoramento do corante IC e a degradação do pesticida Tamaron (metamidofós) foi utilizada espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis.. Em geral, a determinação analítica do corante IC é realizada pelo método espectrofotométrico devido à presença dos grupos cromóforos, enquanto que a identificação do pesticida Tamaron envolve métodos cromatográficos acoplados (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas – GC/MS e cromatografia líquida com detecção por massas - LC/MS) e

espectrofotométrica (com auxílio do método do azul de molibdênio) devido à ausência de grupos cromóforos que absorvem no UV-Vis. Já a degradação do produto comercial Lannate (metomil) foi possível ser monitorada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/UV-Vis). Cada procedimento será detalhado a seguir.

3.7.1 Análise por Espectrofotometria UV-Vis

Para monitorar o descoramento do corante IC pelos diferentes processos fotoquímicos empregados, utilizou-se um espectrofotômetro Agilent, modelo 8453 nos experimentos realizados no Brasil.

Inicialmente, procedeu-se à caracterização do corante IC por espectroscopia UV-VIS no(s) espectrofotômetro(s), em que o máximo de absorção localiza-se no comprimento de onda de 610 nm (PRAMODINI; POORNESH, 2014; SAGGIORO *et al.,* 2015; AGORKU *et al*., 2015). Para a construção da curva analítica, preparam-se soluções padões contendo diferentes concentrações do corante IC. Em seguida, foram obtidos os espectros das soluções, avaliando-se a linearidade (lei de Lambert-Beer), entre a concentração e a absorvância em 610 nm. A partir da curva analítica e das absorvâncias no comprimento de onda de máxima absorção foi possível determinar as concentrações do corante IC antes (C_0) e após o tratamento (C_t). O grau de descoloramento do corante IC foi calculado pela fórmula a seguir (Equação 25):

$$\text{Descoloramento}\ (\%) = \left[1 - \frac{C_t}{C_0}\right] \times 100 \qquad (25)$$

Por outro lado, o acompanhamento da degradação do pesticida Tamaron (metamidofós) foi realizada empregando-se o espectrofotômetro da marca CARY 100 Bio, nos experimentos realizados em Portugal. Um dos produtos resultantes da degradação do princípio ativo metamidofós é o íon ortofosfato (PO_4^{3-}). Cada mol de íon ortofosfato formado em solução representa, estequiometricamente, um mol do princípio ativo metamidofós degradado (MALATO *et al.*, 1999). A quantificação de PO_4^{3-} foi determinada colorimetricamente pelo método do azul de molibdênio (WEI; SHIFU; SUJUAN, 2009). Neste método, ocorre a reação entre o íon fosfato e o molibdato de amônio, em meio ácido.

Neste caso, preparou-se uma solução do reagente misto (molibdato de amônio). Em um balão volumétrico de 25 mL, transferiu-se 5,0 mL de solução de molibdato de amônio (2,43 x 10^{-2} mol L^{-1}), 12,5 mL de solução de ácido sulfúrico (1,86 mol L^{-1}), 5 mL de solução de ácido ascórbico (0,31 mol L^{-1}, preparada no dia do ensaio) e 2,5 mL de solução de tartarato de amônio e potássio, (4,07 x 10^{-3} mol L^{-1}).

Em seguida, constrói-se uma curva analítica de absorvância *versus* concentração de PO_4^{3-}, a partir da adição de 10 mL de soluções padrões de concentração conhecida de PO_4^{3-} e 1 mL do reagente misto. Após vigorosa agitação dos tubos, aguarda-se 20 minutos antes de realizar as medições de absorvância das soluções no comprimento de onda em que ocorre a maior absorção do complexo de antimônio-fosfo-molibdato de cor azulada [$7(NH_4)_3PO_412MoO_3$)], 880 nm. A eficiência de fotodegradação (η) para cada amostra foi calculada pela Equação 26:

$$\eta = \frac{p_t}{p} \times 100 \qquad (26)$$

Onde: η é a eficiência de fotodegradação do composto metamidofós; p_t é a quantidade de íon inorgânico ortofosfato em solução após um tempo de irradiação; p é a concentração inicial do composto metamidofós em solução, antes da irradiação.

3.7.2 Análise por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A análise da quantidade do ingrediente ativo metomil nas soluções do composto formulado antes (C_0) e após o tratamento fotoquímico (C_t) foi feita por comparação com uma curva analítica com diferentes concentrações do inseticida metomil em água ultrapura, cujas áreas dos picos foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). Utilizou-se um cromatógrafo da marca Varian modelo ProStar 325, com detector UV/Visível. A coluna utilizada foi Trace Extrasil ODS2 C18 (250 x 4,6 mm). Nas condições cromatográficas, utilizou-se como fase móvel acetonitrila (Fisher Scientific, grau HPLC):água ultrapura (50:50 v/v), um fluxo de 1mL min^{-1}, temperatura da coluna de 25°C e volume de amostra de 20μL. As amostras foram visualizadas em comprimento de onda de 230 nm. Todos as amostras foram previamente filtradas em filtro Millipore Milex (GN- Nylon) com 0,2 μm de poro antes da injeção. Os cromatogramas foram analisados e integrados através do

software Galaxie da Varian. Nessas condições, o tempo de retenção do ingrediente ativo metomil foi de aproximadamente 3,47 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 **Caracterização dos Catalisadores**

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nas caracterizações do dióxido de titânio P25 original (Ti) e dos catalisadores de ferro preparados a partir da impregnação deste material com os sais cloreto e nitrato férrico.

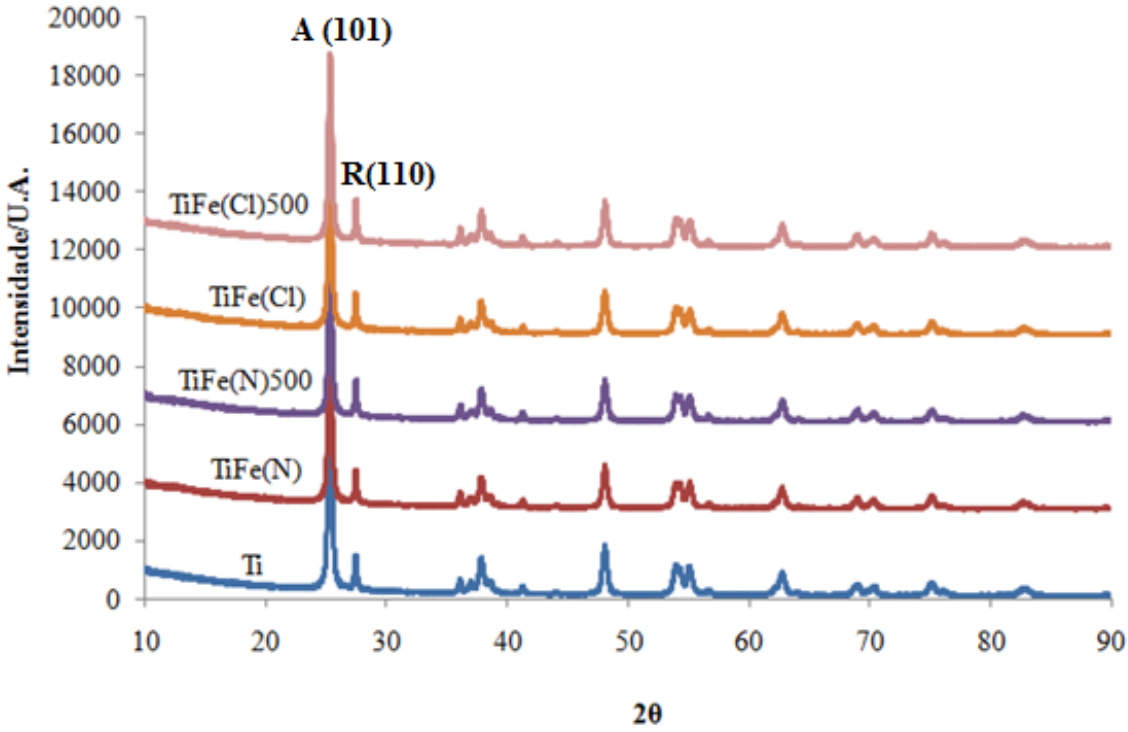
4.1.1 Análises estrutural, textural e química

Os difratogramas das amostras Ti, TiFe(Cl)500, TiFe(N)500, TiFe(Cl) e TiFe(N) estão representados na Figura 18. O difratograma do Ti evidenciou os picos característicos do TiO_2, associados às fases anatásio (JCPDS-21-1272) e rutilo (JCPDS-21-1276). Os planos e ângulos relacionados à fase anatásio (A) são: (101) 25,3°, (004) 37,9°, (200) 48,0°, 53,9° (105), 55,1° (211), 62,7° (204). Enquanto que os picos característicos da fase rutilo (R) são: (110) 27,4° e (301) 68,8°.

Os difratogramas das amostras impregnadas com ferro apresentaram-se semelhantes ao do Ti (mesmas posições interplanares e intensidades dos picos) revelando que não houve mudanças estruturais relevantes em relação ao TiO_2 puro. O fato dos difratogramas terem apresentado apenas as reflexões relativas ao TiO_2 pode ser devido ao baixo teor de Fe nas amostras, podendo também indicar a formação de espécies amorfas ou espécies altamente dispersas de Fe^{3+} sobre o dióxido de titânio.

A Tabela 8 apresenta os resultados complementares de DRX, com a fração anatásio nas amostras. Para o Ti, os resultados obtidos confirmaram que a fase anatásio é a dominante e a fração obtida está de acordo com dados do fabricante (mistura de 80% anatásio e 20% rutilo). Além disso, observou-se que a percentagem da fase anatásio praticamente não se altera com a introdução do Fe ou com o tratamento térmico.

Figura 18 – Difratogramas de raios X do suporte e dos catalisadores de Fe/TiO_2.



Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da caracterização textural das amostras também estão apresentados na Tabela 8. A área específica do TiO_2 (amostra Ti) é de 55 $m^2\ g^{-1}$; deste total, 44 $m^2\ g^{-1}$ (80%) correspondem à área externa e 11 $m^2\ g^{-1}$ (20%) à área porosa. Observa-se que as dopagens através da impregnação com íons ferro provocaram a redução (51- 40 $m^2\ g^{-1}$) dos valores de área específica em relação ao TiO_2. Este resultado indica o bloqueio parcial de poros provocado pela introdução do Fe no suporte.

Como citado anteriormente, a área específica do fotocatalisador é um fator que influencia no processo de fotocatálise heterogênea, pois um fotocatalisador com uma maior área superficial tende a apresentar uma melhor resposta fotocatalítica. Todavia a área especifica não é o único fator que influencia na eficiência da fotocatálise, além da fase cristalina, o valor da energia de *band gap* também é de fundamental importância no processo de fotocatálise.

A Tabela 8 também apresenta os valores de percentagem em massa de Fe nos catalisadores Fe/TiO_2, resultados obtidos por análise de espectroscopia por absorção atômica. Todas as amostras apresentaram aproximadamente 0,70% de Fe. Apesar da concentração de Fe estar acima do esperado (≈ 0,5% de ferro), ao menos não há diferença marcante nos teores de Fe entre as amostras preparadas.

Tabela 8 – Resumo das propriedades do TiO_2 puro e impregnado com ferro.

Catalisador	Concentração de dopante (%)[a]	Fração anatásio (%)[b]	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)[c]	Energia de *band gap* (eV) [d]	PZ (mV)[e]
Ti	-	82	55	3,15	+ 70
TiFe(Cl)	0,70	79	51	3,10	+ 61
TiFe(N)	0,70	79	43	3,10	+ 61
TiFe(Cl)500	0,65	76	43	3,05	- 63
TiFe(N)500	0,65	76	40	3,05	-10

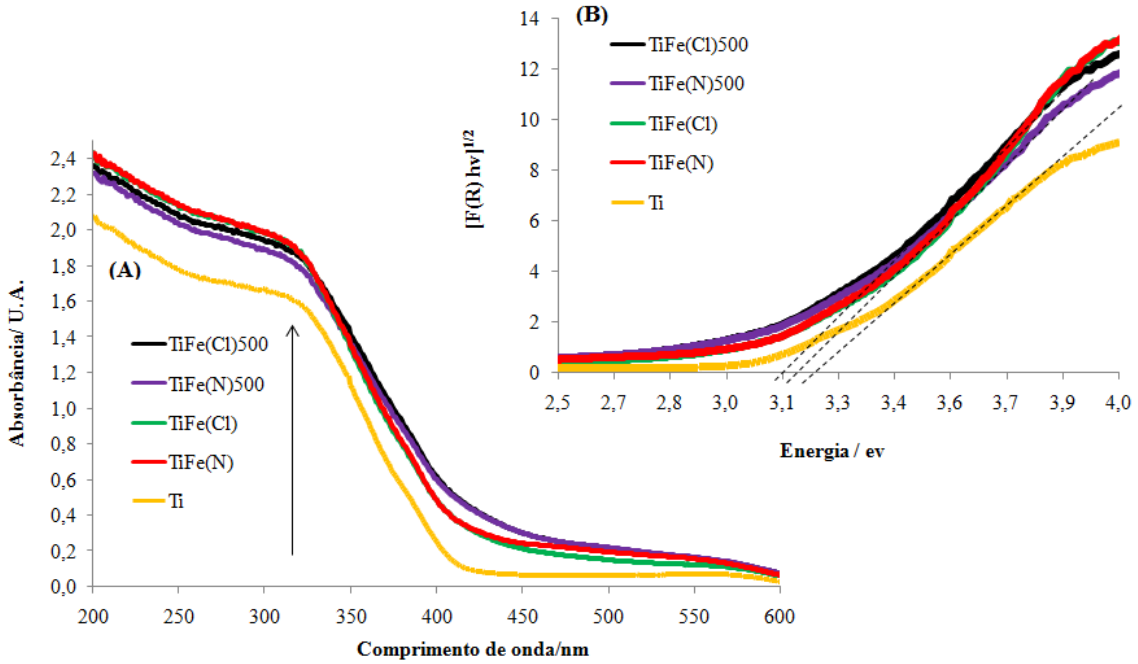
Notas: S_{BET}: Área específica determinada pelo método BET; PZ: Potencial Zeta
[a] Determinado por absorção atômica.
[b] Determinado a partir da DRX.
[c] Determinado pelo ASAP, método BET.
[d] Determinado por DRS.
[e] Determinado pelo analisador de nanopartícula SZ100.
Fonte: O autor, 2017.

Os espectros de reflectância difusa na região UV-Visível das amostras Ti, TiFe(Cl)500, TiFe(N)500, TiFe(Cl) e TiFe(N) estão representados na Figura 19A. Da análise de DRS, observa-se que a amostra Ti praticamente não apresenta capacidade de absorção na região do visível (> 400 nm). Por outro lado, a impregnação do TiO_2 com 0,7% m/m de Fe contribuiu para o surgimento de absorção na região de comprimento de onda entre 200 a 600 nm.

Os dados experimentais de reflectância difusa foram convertidos em valores de coeficiente de absorção F(R) e plotados na forma de função $[F(R)/h\nu]^{0,5}$ v*ersus* energia [hν] para a determinação da diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO do semicondutor, utilizando-se a equação de Kubelka-Munk (D'ARIENZO *et al*., 2009; SPADAVECCHIA *et al*., 2010). A diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (*Eg*) é determinada por extrapolação da parte linear de cada curva mostrada na Figura 19B até o eixo das abscissas e estes valores são mostrados na Tabela 8. Os resultados mostraram que a energia de *band gap* do Ti (3,15 eV) foi ligeiramente superior a das amostras impregnadas com 0,5% m/m de Fe (3,05-3,10 eV). Esta diferença, embora pequena, já é suficiente para indicar uma maior facilidade de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução para as amostras Fe/TiO_2, coerente com a mudança da *band gap* do semicondutor para a região do visível (Figura 19A). Esta redução da *band gap* deverá, provavelmente, facilitar a formação do par elétron-lacuna nos catalisadores Fe/TiO_2 quando se utilizar a luz

visível como fonte de irradiação e poderá também afetar a fotoatividade em processos que utilizem a luz UV (FERNÁNDEZ-GARCIA *et al*. 2010).

Figura 19 – Resultados de DRS-UV/Vis dos catalisadores.



Legenda: A – Espectros de refletância difusa UV/Vis das amostras de TiO_2, TiFe(Cl)500, TiFe(N)500, TiFe(Cl) e TiFe(N); B – Gráfico [F(R)hν] *versus* energia de luz absorvida (hν).
Fonte: O autor, 2017.

Nos catalisadores preparados, bem como nos materiais de partida, foram determinados os valores do potencial zeta de cada sólido disperso em meio aquoso. O potencial zeta indica a diferença de potencial entre o meio de dispersão e a camada estacionária do fluido ligada à partícula do fotocatalisador. O potencial zeta (PZ) é usado, normalmente, para avaliar a estabilidade de dispersões coloidais. No entanto, como neste estudo os íons determinadores do PZ são H^+ e OH^-, este potencial também pode ser usado para inferir a carga superficial do fotocatalisador (Liao *et al*., 2009; Leroy *et al*., 2011). Deste modo, o PZ pode ser correlacionado com as propriedades interfaciais do material em suspensão em meio aquoso.

Os valores médios de potencial zeta para o TiO_2 puro e as amostras dopadas com ferro estão apresentados na Tabela 8.

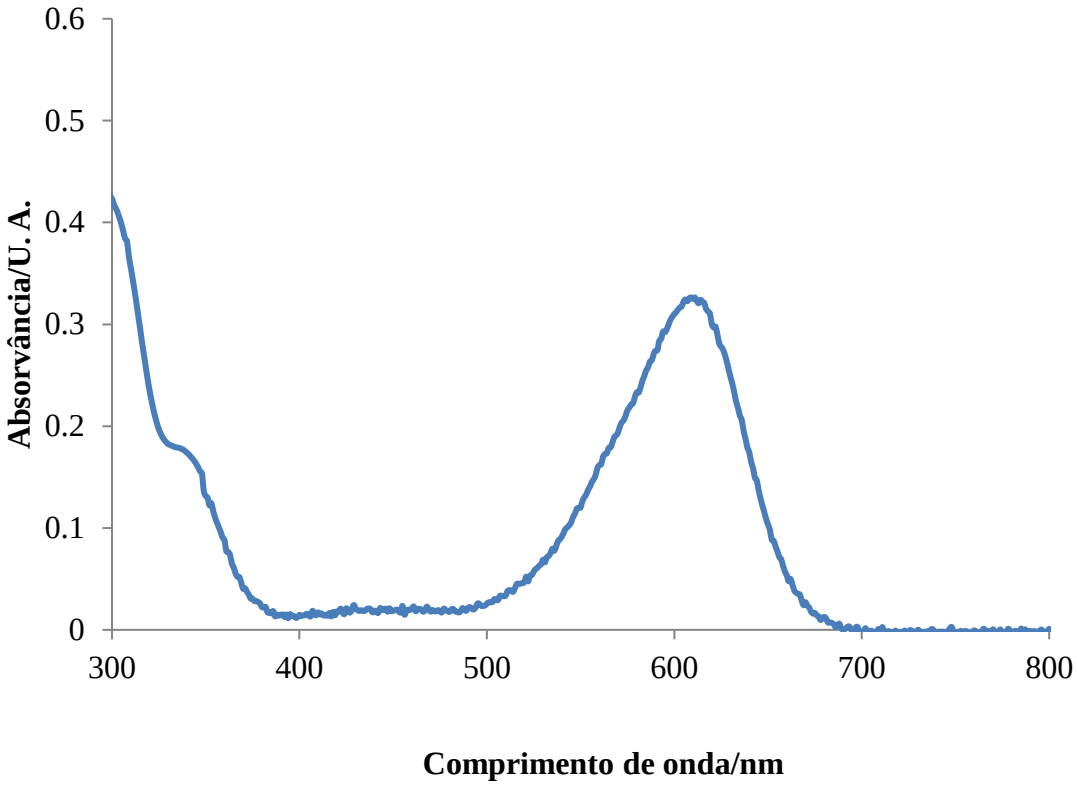
Percebe-se que houve, na maioria dos casos, altos valores em termos de números absolutos de potencial zeta (o valor de 30 mV, positivo ou negativo, é usado como referência, pela literatura) (Zeta sizer nano series, User Manual, MAN0317, issue 1.1, 2004). Um potencial zeta alto confere estabilidade, indicando menor aglomeração. Assim, mais partículas de fotocatalisador estarão disponíveis para adsorção. Estudos da literatura também indicam uma correlação entre a capacidade de remoção de contaminantes orgânicos e a estabilidade das partículas de TiO_2 em suspensão (Liao *et al*, 2009).

Para o TiO_2 puro e as amostras dopadas com íons ferro, obtidas com tratamento a baixa temperatura (100°C), observam-se valores positivos do potencial zeta. Por outro lado, as amostras dopadas com íons ferro obtidas com o emprego da calcinação à temperatura de 500°C apresentaram valores negativos do potencial zeta. Estes resultados serão discutidos posteriormente (item 4.2.2).

4.2 **Estudo de degradação do corante Indigo Carmim (IC)**

O espectro eletrônico UV-Vis do corante IC apresenta uma banda em 610 nm na região do visível, como mostra a Figura 20. Para avaliar a degradação do corante IC foi construída uma curva analítica (Apêndice A) de absorvância *versus* concentração. Por meio desta curva, encontram-se as concentrações do corante remanescente após os processos de fotólise, fotocatálise e nas associações utilizando peróxido de oxigênio: catalisador/H_2O_2 (escuro), H_2O_2/Vis e catalisador/ H_2O_2/Vis. No caso dos catalisadores impregnados com Fe, este último processo é denominado de foto-Fenton .

Figura 20 – Espectro eletrônico UV-Vis do corante IC, em água.

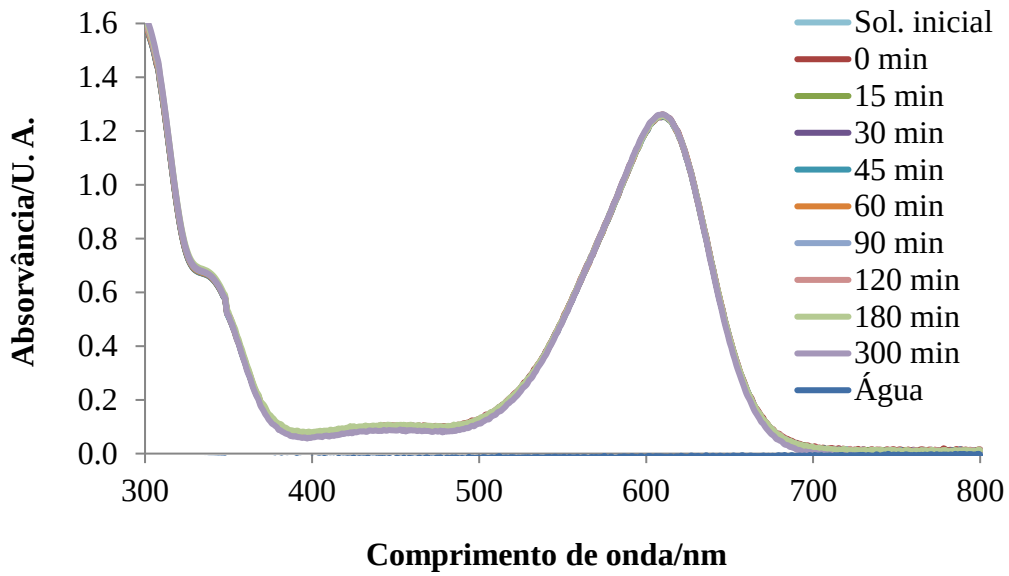


Fonte: O autor, 2017.

4.2.1 Fotólise (Vis)

O processo de fotólise foi realizado de forma a verificar a influência individual da radiação visível no descoramento da solução do corante IC. A Figura 21 mostra os espectros de absorção UV-Vis da solução do corante IC antes e após a fotólise por um período total de 300 minutos sob radiação visível.

Figura 21 – Espectros eletrônicos da solução inicial do corante IC e após a exposição da radiação artificial visível ao longo tempo.



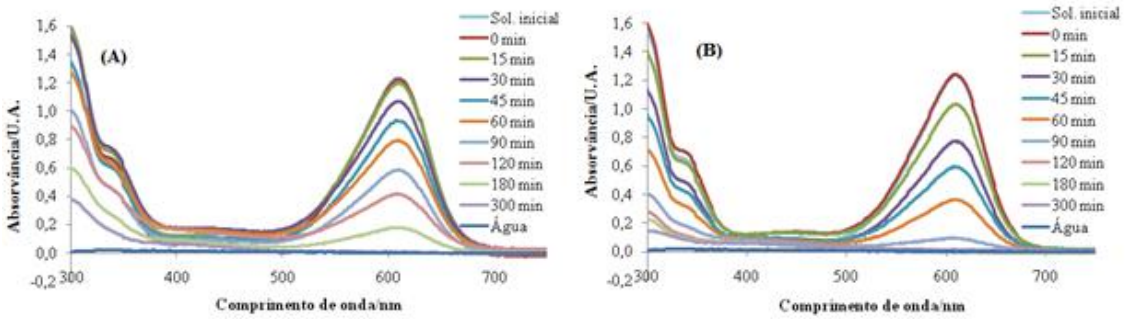
Fonte: O autor, 2017.

Nota-se, pela Figura 21, a total coincidência dos espectros do corante IC antes e após o processo de fotólise. Observou-se a redução de somente 1% na remoção de cor após 300 minutos de exposição à radiação visível. Neste sentido, os resultados indicam uma contribuição desprezível da fotólise no descoramento do corante IC. Resultado similar foi observado por Saggioro (2004) para a degradação do corante IC (30 mg L^{-1}) por fotólise, por mais de 2h, sob as radiações visível e solar.

4.2.2 Fotocatálise (Catalisador/Vis)

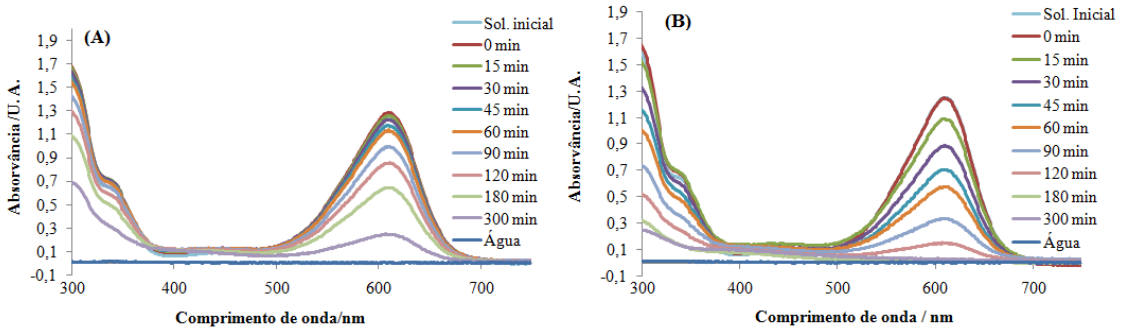
Nas Figuras 22 a 29, são apresentados os resultados dos experimentos de fotocatálise na descoloração do corante IC (30 mg L^{-1}), utilizando a radiação visível (300 minutos) juntamente com 0,01 ou 0,1 g L^{-1} dos catalisadores Ti, Ti500, TiFe(Cl), TiFe(N), TiFe(Cl)500, TiFe(N)500, Ti500Fe(Cl)500 e Ti500Fe(N)500. Podemos ver, claramente, que o tratamento fotocatalítico foi, em geral, bastante eficaz e a descoloração é sempre crescente na medida em que se aumenta o tempo de irradiação.

Figura 22– Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti.



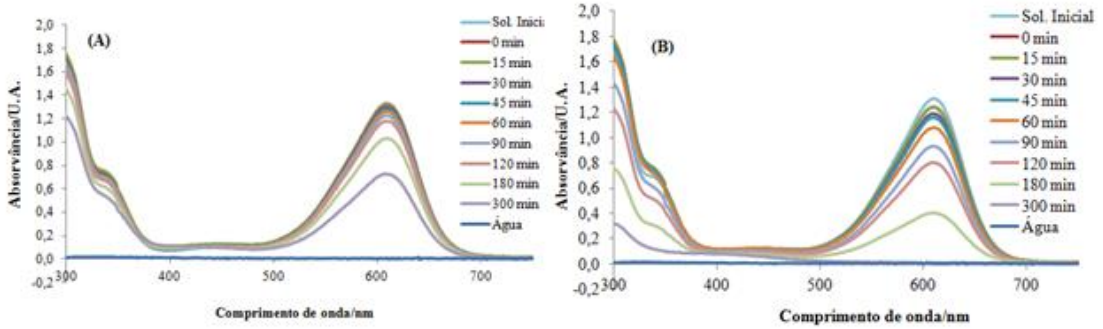
Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de Ti; B – Fotocatálise utilizando 0,1 g L^{-1} de Ti.
Fonte: O autor, 2017.

Figura 23 - Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti500.



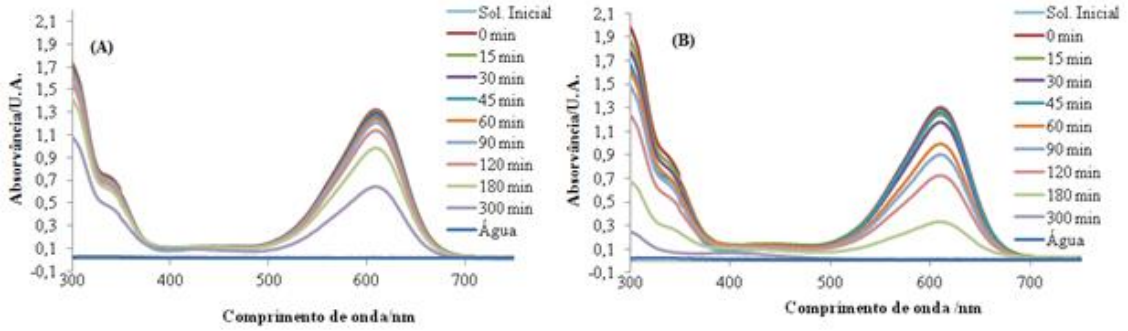
Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de Ti500; B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de Ti500.
Fonte: O autor, 2017

Figura 24 – Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(Cl).



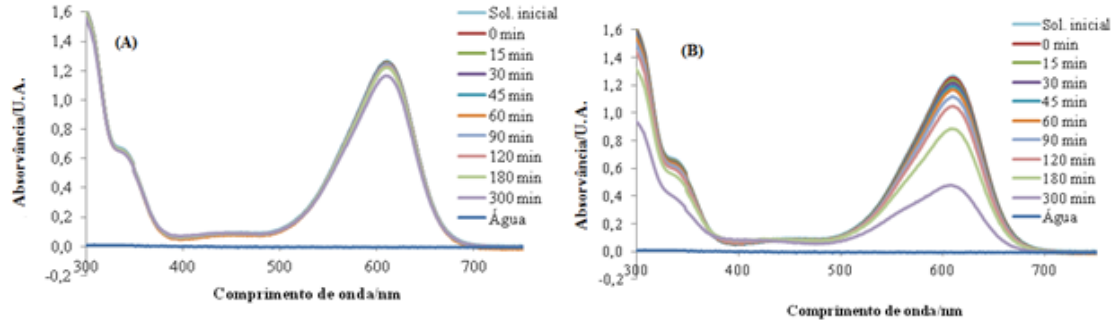
Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de TiFe(Cl); B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de TiFe(Cl).
Fonte: O autor, 2017.

Figura 25 – Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(N).



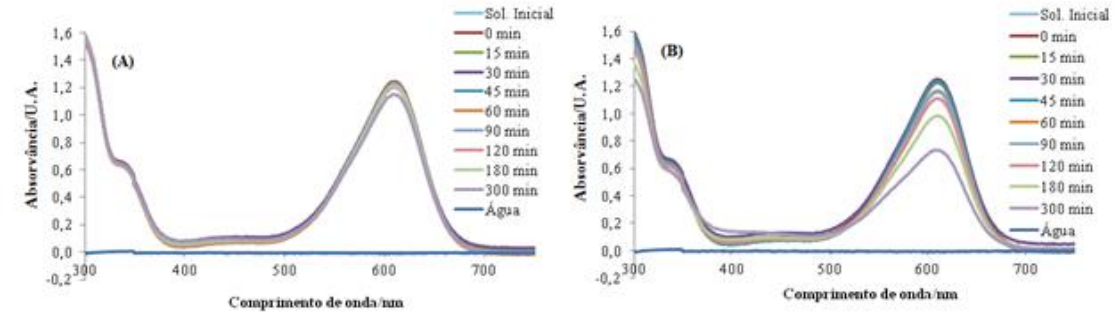
Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de TiFe(N); B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de TiFe(N).
Fonte: O autor, 2017.

Figura 26 – Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(Cl)500.



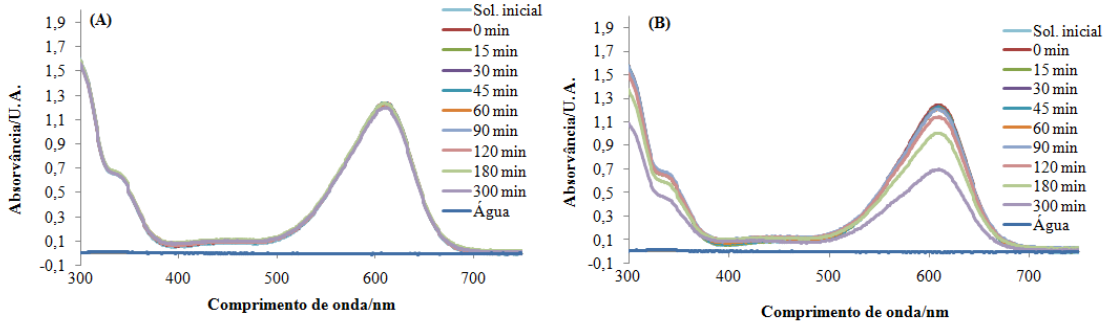
Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de TiFe(Cl)500; B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de TiFe(Cl)500.
Fonte: O autor, 2017.

Figura 27 – Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com TiFe(N)500.



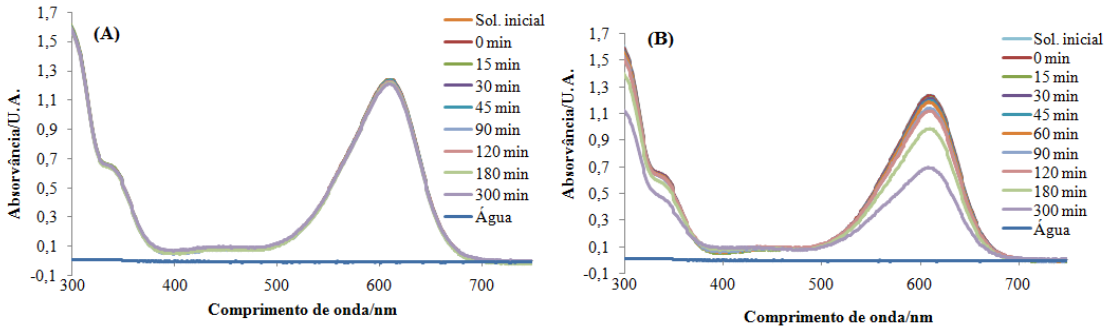
Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de TiFe(N)500; B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de TiFe(N)500.
Fonte: O autor, 2017.

Figura 28 – Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti500Fe(Cl)500.



Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de Ti500Fe(Cl)500; B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de Ti500Fe(Cl)500.
Fonte: O autor, 2017

Figura 29 – Espectros eletrônicos da degradação do corante IC antes e após o tratamento por fotocatálise com Ti500Fe(N)500.



Legenda: A – Fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} de Ti500Fe(N)500; B – Fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} de Ti500Fe(N)500.
Fonte: O autor, 2017

Verifica-se que todas as amostras apresentam comportamento similar de degradação para as duas concentrações do fotocatalisador utilizado, sendo a concentração de 0,1 g L^{-1} a que apresentou os melhores resultados. Tendo em vista os resultados obtidos nesses testes catalíticos, as amostras de TiO_2 (Ti e Ti500) se mostraram as mais promissoras, seguidas por TiFe(Cl) e TiFe(N), depois por TiFe(Cl)500 e TiFe(N)500 e os piores desempenhos para os materiais Ti500Fe(Cl)500 e Ti500Fe(N)500.

A Tabela 9 apresenta os resultados das percentagens de descoloração após a fotocatálise por 5 h com os materiais de partida (Ti e Ti500) e os materiais obtidos pela incorporação de 0,5% m/m de ferro. No Apêndice B, encontram-se os valores de descoloração para todos os tempos para as amostras de partida e sintetizadas.

Tabela 9 – Remoção de cor do corante IC após aplicação da fotocatálise por 5 horas.

Catalisador	**Descoloração/%**	
	0,01 g L^{-1}	**0,1 g L^{-1}**
Ti	98,4	97,7
Ti500	80,3	97,0
TiFe(Cl)	44,8	98,7
TiFe(N)	50,9	98,1
TiFe(Cl)500	7,9	61,3
TiFe(N)500	5,4	59,1
Ti500Fe(Cl)500	3,2	43,6
Ti500Fe(N)500	2,3	43,5

Fonte: O autor, 2017.

Os resultados da Tabela 9 confirmam as observações qualitativas feitas anteriormente. Observa-se uma remoção quase total da cor após 5 h de tratamento fotocatalítico da solução contendo o corante IC com o uso de 0,1 g L^{-1} de TiO_2 (amostras Ti e Ti500) e da radiação visível. Esses resultados obtidos para o TiO_2 são excelentes diante dos resultados encontrados por Suwanchawalit *et al*. (2012) que obtiveram, ao fim de 5 horas, 95% de degradação do corante IC em presença de luz visível, porém com uma concentração de 1 g L^{-1} de TiO_2 P25 e 50 mL da solução aquosa do corante IC (11,7 mg L^{-1}) em pH natural.

As amostras dopadas com íons ferro obtidas com tratamento à baixa temperatura (100°C) apresentam-se no segundo grupo de materiais mais promissores (Tabela 9) na descoloração do corante IC. Para o catalisador TiFe(Cl), observa-se que a eficiência de descoloração aumentou bastante com o incremento da concentração de catalisador, de 44,8% (0,01 g L^{-1}) para 98,7% (0,1 g L^{-1}). A mesma tendência foi verificada para a amostra TiFe(N), que apresentou eficiências de fotodegradação de 50,9% (0,01 g L^{-1}) e 98,1% (0,1 g L^{-1}).

Verificou-se que a calcinação a 500ºC tem influência bastante prejudicial no desempenho fotocatalítico, como mostra a Tabela 8. Para a amostra TiFe(Cl)500, resultou em 8% (0,01 g L^{-1}) e 61% (0,1 g L^{-1}) de remoção da cor do corante IC em 5 horas de reação. Em relação ao tratamento com TiFe(N)500, os resultados foram um pouco inferiores, 5% (0,01 g L^{-1}) e 59% (0,1 g L^{-1}) de descoloração em 5 horas de exposição à radiação visível. No caso das amostras sintetizadas utilizando o suporte previamente calcinado a 500°C (Ti500), observaram-se eficiências de descoramento do corante IC menores que os materiais preparados a partir do TiO_2 não tratado, como podemos observar na Tabela 8. Desta maneira, a aplicação do processo de fotocatálise com a amostra Ti500Fe(Cl)500 resultou em 3,2% (0,01 g L^{-1}) e 43,6% (0,1 g L^{-1}) de remoção da cor do corante IC em 5 horas de reação. Em relação ao tratamento de fotocatálise utilizando Ti500Fe(N)500, os resultados obtidos foram similares, 2,3% (0,01 g L^{-1}) e 43,5% (0,1 g L^{-1}) de descoloração.

A baixa atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados a 500ºC na remoção da cor do corante IC pode estar associada à carga que se encontra distribuída na superfície destes catalisadores. As reações de fotocatálise heterogênea dependem da capacidade de interação (adsorção) do composto-alvo sobre a superfície destes catalisadores e este fator é determinante para a atividade fotocatalítica. A adsorção das moléculas na superfície destes catalisadores depende da molécula a ser adsorvida e da carga superficial do material sintetizado. A carga na superfície do catalisador foi obtida por meio da medição do potencial zeta (PZ) contra água ultrapura (valores de pH próximos de 6, isto é, pH natural), sendo os resultados já apresentados na Tabela 8.

Como mostra o lado esquerdo da Figura 14, um potencial zeta positivo representa uma interface sólido/solução em que o sólido tem uma carga superficial transiente positiva e atrai contra-íons negativos. Já a figura à direita representa uma situação em que o potencial zeta é negativo, a carga superficial no sólido é negativa, atraindo contra-íons positivos.

Em se tratando das propriedades dos materiais sintetizados a 500°C, percebe-se que os valores do PZ foram negativos, indicando a predominância de cargas elétricas negativas na superfície desses materiais. Sendo o corante IC aniônico (grupo sulfônico), haverá repulsão eletrostática entre a carga negativa da superfície e as moléculas do corante IC. Assim, a adsorção do corante IC é menor e, consequentemente, a taxa de degradação, é pequena. Por outro lado, devem-se os bons resultados apresentados pelas amostras TiO_2, TiFe(Cl) e TiFe(N) à carga positiva na superfície destes materiais.

Assim sendo, a maior adsorção do corante na superfície do fotocatalisador parece ser o fator determinante para o aumento da atividade catalítica.

No entanto, a posterior calcinação a 500ºC alterou a carga superficial do semicondutor. Relatos da literatura mostram que o tratamento térmico pode alterar a estrutura superficial e a morfologia das nanopartículas de TiO_2 (LIAO *et al*., 2009). Imperfeições podem ser geradas na rede do TiO_2 durante este aquecimento. No caso de um semicondutor que já esteja no seu estado de oxidação mais alto, como o TiO_2, o aumento da temperatura pode levar à perda parcial de O_2 da rede, como mostra o esquema a seguir:

$$2\ TiO_2\ (s) \rightleftharpoons Ti_2O_3\ (s) + \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g)$$

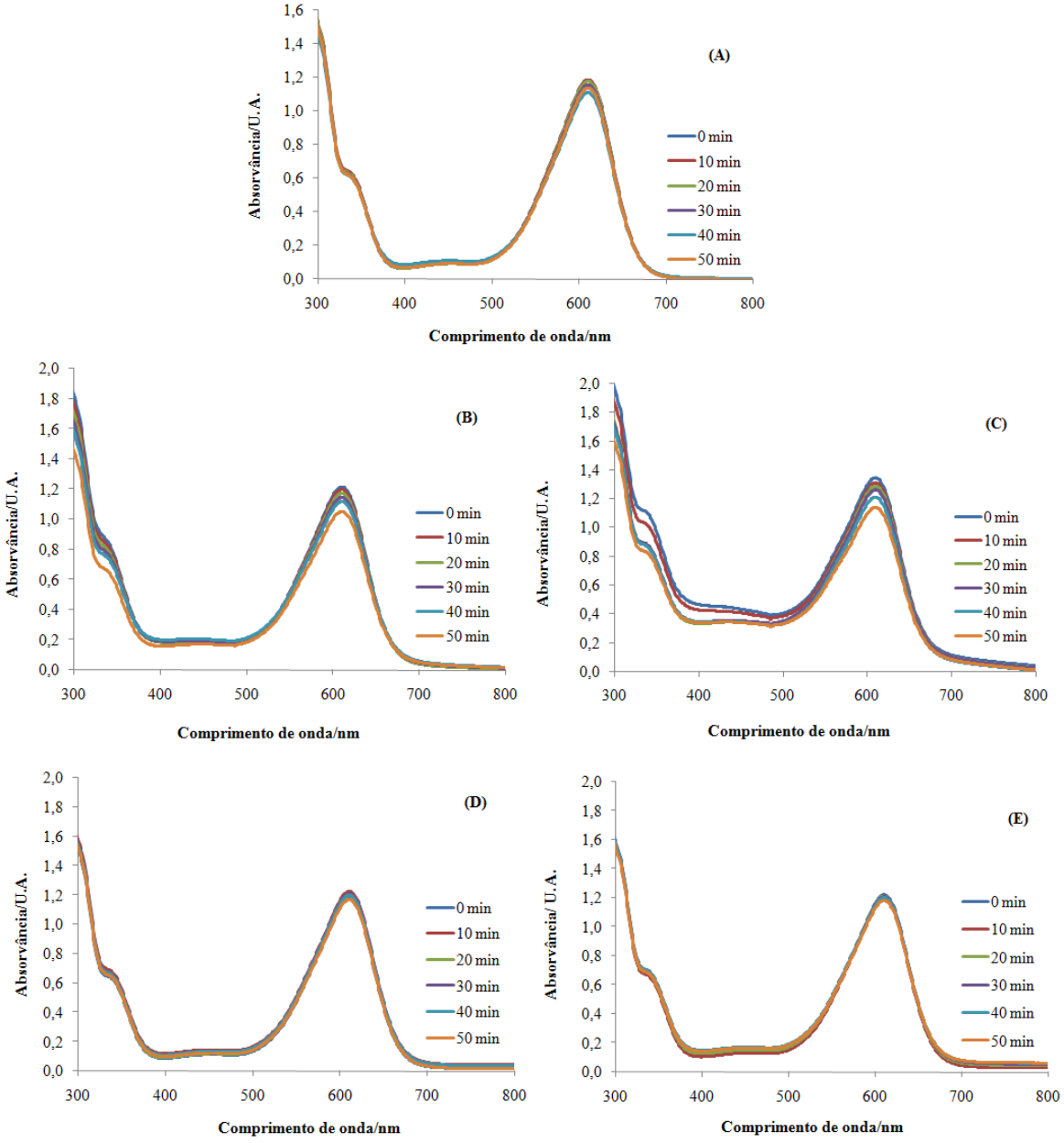
4.2.3 Efeito da adição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

A seguir, são apresentados os resultados dos tratamentos em que se utilizou o peróxido de hidrogênio nas seguintes associações: catalisador/H_2O_2 (no escuro), H_2O_2/Vis e catalisador/H_2O_2/Vis na descoloração do corante IC. Em função dos resultados obtidos nos testes fotocatalíticos, os catalisadores de Fe sintetizados a partir do TiO_2 calcinado a 500ºC (Ti500Fe(Cl)500 e Ti500Fe(N)500) não foram testados nos experimentos com H_2O_2. Também em função dos resultados dos testes fotocatalíticos, a concentração do catalisador foi mantida em 0,1 g L^{-1} em todos os experimentos com H_2O_2.

4.2.3.1 Catalisador/H_2O_2 (no escuro)

Os experimentos utilizando associação de 0,1 g L^{-1} do fotocatalisador (TiO_2, TiFe(N), TiFe(Cl), TiFe(N)500 e TiFe(Cl)500) e o H_2O_2 na remoção da cor do corante IC após 50 minutos (no escuro), estão representadas na Figura 30.

Figura 30 – Estudo da remoção da cor do corante IC utilizando associação catalisador/H_2O_2, durante 50 minutos (no escuro).



Legenda: A – Contribuição da utilização da associação Ti/H_2O_2 no escuro; B – Contribuição da utilização da associação TiFe(N)/ H_2O_2 no escuro; C – Contribuição da utilização da associação TiFe(Cl)/H_2O_2 no escuro; D – Contribuição da utilização da associação TiFe(N)500/H_2O_2 no escuro; E – Contribuição da utilização da associação TiFe(Cl)500/H_2O_2.
Fonte: O autor, 2017.

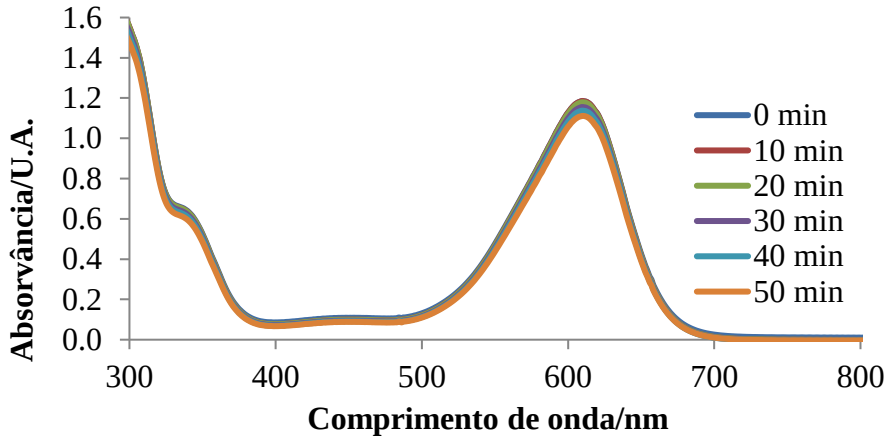
Verifica-se, praticamente, a coincidência dos espectros do corante IC antes e após os tratamentos com H_2O_2 e cada catalisador testado TiO_2, TiFe(N), TiFe(Cl), TiFe(N)500 e TiFe(Cl)500), que promoveram valores distintos na remoção do corante

IC após 50 minutos (no escuro) com valores de 3%; 13,5%; 15,5%; 4,6%; 3,2%, respectivamente. Os valores de descoloração para diferentes tempos encontram-se no Apêndice B. De acordo com a Figura 30, é possível observar que a associação catalisador/H_2O_2 não foi adequada para a remoção de cor do corante IC, o que comprova a sua resistência à degradação. Entre os catalisadores sintetizados, aqueles submetidos a tratamento térmico à baixa temperatura (100°C) mostraram alguma contribuição (≈ 14-16%) na descoloração em comparação aos calcinados a 500°C. Na pesquisa bibliográfica realizada, não foi encontrado trabalho que se utiliza a associação catalisador/H_2O_2 na descoloração do corante IC na ausência de radiação.

4.2.3.2 Processo H_2O_2/Vis

Também foi investigada a influência da utilização da associação H_2O_2/Vis (Figura 31) na remoção da cor do corante IC durante o intervalo de 50 minutos de reação. No Apêndice B, são apresentadas as descolorações a cada instante de tempo.

Figura 31 – Espectros eletrônicos UV-Vis do corante IC antes e após o tratamento utilizando a associação H_2O_2/Vis por 50 minutos.



Fonte: O autor, 2017.

Como mostrado na Figura 31, houve uma pequena redução de 6,2% na taxa de descoloração, indicando uma contribuição desprezível da associação H_2O_2/Vis no

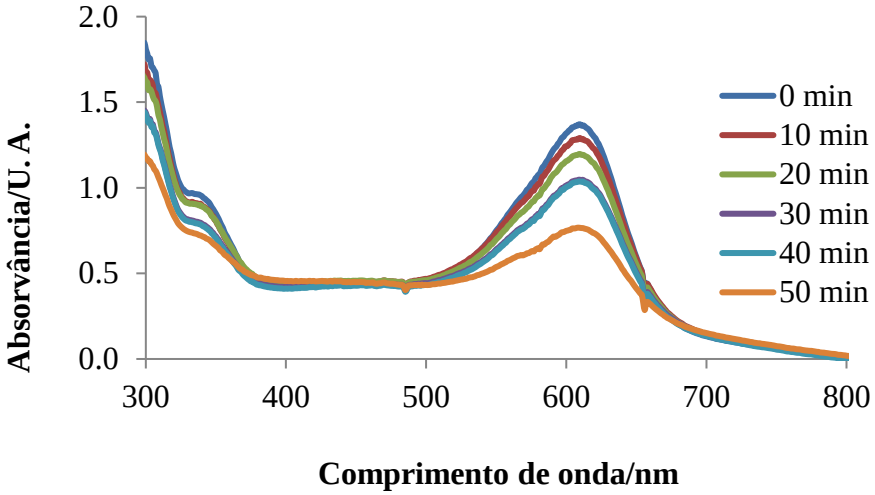
decorrer de 50 minutos. De acordo com o resultado da Figura 20, obteve-se 1% de descoloração após 300 min de fotólise (luz visível na ausência do H_2O_2); portanto, a presença do H_2O_2 deu uma pequena contribuição na taxa de descoloração.

Pela pesquisa bibliográfica realizada, não se verificou a existência de estudo de descoloração do corante IC utilizando a associação H_2O_2/Vis. Em função disso, não podemos comparar com nossos resultados.

4.2.3.3 Processo TiO_2/H_2O_2/Vis

A Figura 32 apresenta os espectros de absorção UV/Vis das soluções contendo o corante antes e após o tratamento utilizando a associação (0,1 g L^{-1}) Ti/H_2O_2/Vis.

Figura 32 – Espectros eletrônicos da solução do corante IC antes e após tratamento utilizando a associação Ti/H_2O_2/Vis, no decorrer de 50 minutos.



Fonte: O autor, 2017.

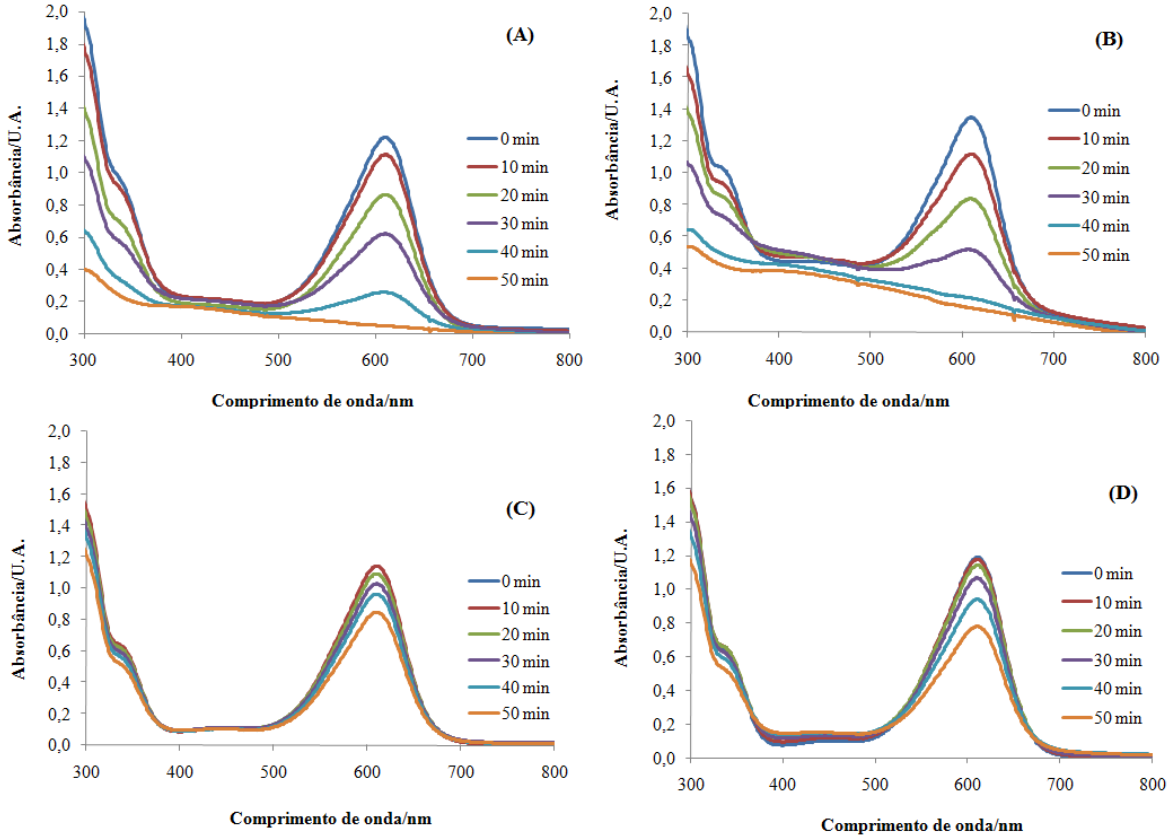
Pela Figura 32, observa-se uma redução gradual das bandas com o tempo de reação. De acordo com os resultados obtidos (Apêndice B), percebe-se que a degradação do corante IC utilizando a associação TiO_2/H_2O_2/Vis proporcionou 44,3% de descoloração após 50 minutos de reação. Comparando este resultado com o obtido com o sistema (0,1 g L^{-1}) Ti/Vis (48% de descoloração após 45min de tratamento

(Apêndice B), conclui-se que a adição do H_2O_2 não ofereceu uma vantagem na descoloração do corante IC nas condições estudadas. Na pesquisa bibliográfica realizada, não foi encontrado nenhum resultado de descoloração do corante IC utilizando a associação TiO_2/H_2O_2/Vis em suspensão.

4.2.3.4 Sistema Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis

A Figura 33 apresenta os espectros do corante IC antes e após o processo foto-Fenton com os catalisadores TiFe(N), TiFe(Cl), TiFe(N)500 e TiFe(Cl)500 sob a radiação visível. No Apêndice B, podem ser visualizadas as descolorações obtidas com cada catalisador a base de ferro em diferentes tempos de irradiação.

Figura 33 – Espectros de absorção da solução do corante IC usando o processo foto-Fenton.



Legenda: A – Remoção da cor com TiFe(N); B – Remoção da cor com TiFe(Cl); C – Remoção da cor com TiFe(N)500; D – Remoção da cor com TiFe(Cl)500;
Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 33, pode-se acompanhar a descoloração da solução contendo o corante IC utilizando o sistema $Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis$, comprovada pela redução gradual das bandas. Foi verificado que o uso do processo foto-Fenton com os catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) foi bastante eficaz e rápido e que a decomposição é sempre crescente à medida que se aumenta o tempo de irradiação. Em comparação com o processo fotocatalítico, foi necessário um tempo bem menor (50 minutos) para se conseguir a quase total descoloração da solução com os catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl), o que, confirma a potencialidade desta alternativa de tratamento.

A aplicação do processo foto-Fenton utilizando os catalisadores TiFe(N), TiFe(Cl), TiFe(N)500 e TiFe(Cl)500 promoveu valores distintos na remoção de cor do corante IC após 50 minutos, com valores de 96,6%; 94,5%; 30,1% e 34,6%, respectivamente. Este estudo comprovou que os catalisadores Fe/TiO_2 sintetizados à baixa temperatura contribuíram, significativamente, na descoloração do corante IC através do processo foto-Fenton em relação ao processo de fotocatálise, ambos assistidos por radiação visível. Mais uma vez comprovou-se que a calcinação a 500ºC foi prejudicial ao desempenho fotocatalítico do sistema Fe/TiO_2 e a explicação provável seria o excesso de carga superficial negativa nestes catalisadores, como comentado anteriormente.

Até onde vai nosso conhecimento, na literatura não existe estudo de degradação do corante IC por meio do sistema $Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis$ sob a radiação visível. Em fução disso, não foi possível comparar os resultados desta tese com os dados da literatura.

Em relação à análise de ferro no meio reacional, os resultados de absorção atômica (Tabela 10) mostram que houve lixiviação do ferro presente nos catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) para a solução, após 300 minutos de testes realizados com o corante IC, mostrando que o processo não pode ser denominado como foto-Fenton heterogêneo.

Tabela 10 – Concentração de ferro no meio reacional após 300 min de reação foto-Fenton com o corante IC, utilizando as associações com o H_2O_2 e catalisador Fe/TiO_2.

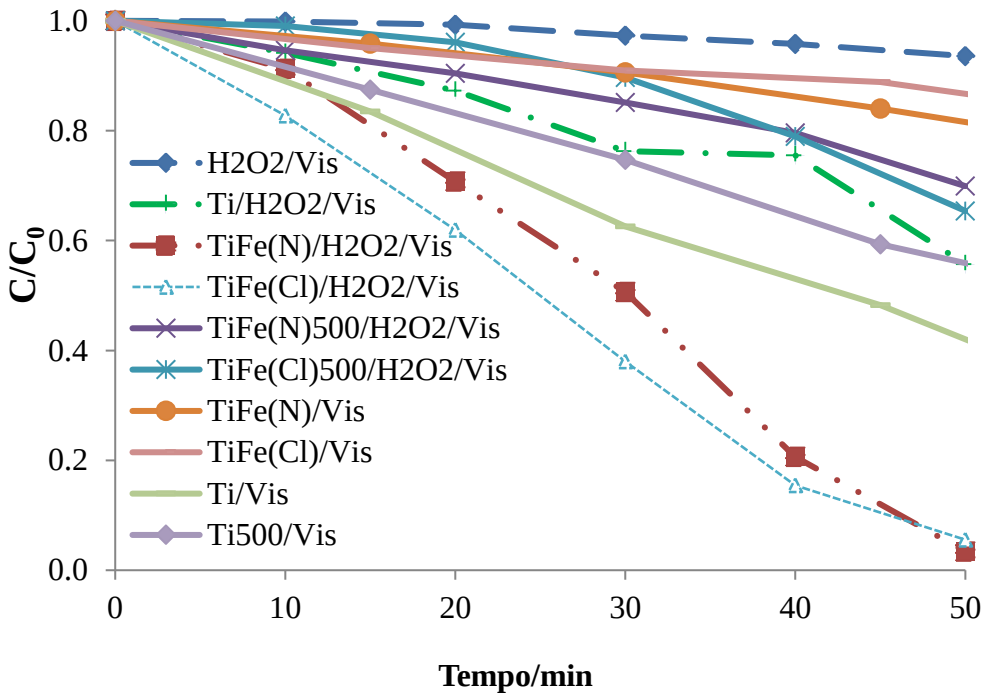
Amostra	Concentração média de Fe/µg mL^{-1}	% Remoção de Fe para solução
Branco*	0,60	---
TiFe(N)	1,31	91
TiFe(Cl)	1,17	70

*Branco = corante IC
Fonte: O autor, 2017.

4.2.4 Comparação entre os Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Este estudo avaliou diferentes tipos de POAs na descoloração do corante IC como as associações catalisador/Vis, H_2O_2/Vis, TiO_2/H_2O_2/Vis e o sistema $Fe/TiO_2/H_2O_2$/Vis. Um resumo dos resultados obtidos no período de 50 min de tratamento é apresentado na Figura 34.

Figura 34 – Evolução da concentração normalizada do corante IC.



Fonte: O autor, 2017.

Na Figura 34 não estão representados os resultados obtidos da degradação da solução contendo o corante IC na ausência da radiação visível, pois nestes estudos, conforme já apresentado anteriormente, foi observada uma baixa eficiência na remoção da cor do corante IC no decorrer de 50 min.

A Figura 34 mostra que a presença do catalisador é fundamental, comprovada pela pequena remoção de 6,4% da cor obtida com a associação H_2O_2/Vis após 50 min de reação.

O processo fotocatalítico sem a presença de H_2O_2 realizado por um período de 50 min, contribuiu com aproximadamente 20% (Apêndice B) da remoção da cor utilizando TiFe(N) e TiFe(Cl). Com o aumento do tempo de reação, foi possível atingir cerca de 98% de descoloração após 300 min de tratamento com os mesmos fotocatalisadores.

Quando se comparam os catalisadores Ti e Ti500, observa-se uma remoção de cor razoável (cerca de 50%), mesmo na ausência do H_2O_2 para o mesmo período de 50 min. Para um tempo maior de tratamento, atingiu-se um máximo de 97% após 300 min de experimento, conforme apresentado no Apêndice B.

A partir da aplicação do sistema Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis com os catalisadores TiFe(N)500 e TiFe(Cl)500 sob a radiação visível, já foi possível verificar maiores decaimentos nas concentrações (cerca de 30 a 35% ao fim de 50 minutos de reação) em comparação com os resultados obtidos na ausência do H_2O_2 (cerca de 4% ao fim de 45 min). Vale lembrar que a aplicação das associações TiFe(N)500/H_2O_2 ou TiFe(Cl)500/H_2O_2 na ausência da radiação visível não se mostrou uma boa alternativa (Figura 30), todavia com auxílio da radiação visível há uma melhora sensível na eficiência de descoloração. Também foi realizado ensaio empregando a associação Ti/H_2O_2 sob a radiação visível durante 50 minutos e, surpreendentemente, o emprego deste tipo de associação com o material de partida (TiO_2 P25/H_2O_2) foi mais eficiente do que o processo foto-Fenton utilizando catalisadores de Fe/TiO_2 sintetizados a partir do TiO_2 P25 e submetidos à calcinação a 500ºC. Este resultado confirma a suposição anterior de que a carga superficial do fotocatalisador é um importante parâmetro para a eficiência de degradação.

Por fim, podemos observar que a aplicação do processo foto-Fenton com TiFe(N) e TiFe(Cl) se apresentou como o mais eficiente entre todos os outros POAs testados com o o corante IC, sendo obtida completa descoloração em 50 minutos sob a radiação visível. Portanto, podemos sugerir que a geração de radicais •OH neste

processo é favorecido. O excesso de carga positiva superficial também favorece a interação do corante com os fotocalisadores.Vale citar, ainda, que o resultado obtido com os catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) foram muito semelhantes, indicando que o desempenho catalítico independe do precursor de Fe utilizado, nitrato ou cloreto férrico.

Apesar da descoloração obtida com o sistema $Fe/TiO_2/H_2O_2/Vis$ já ser um resultado bastante interessante, é importante verificar se este processo também se mostra eficiente na eliminação (ou diminuição) da toxicidade do corante IC em solução. Isto será avaliado no item 4.2.5.

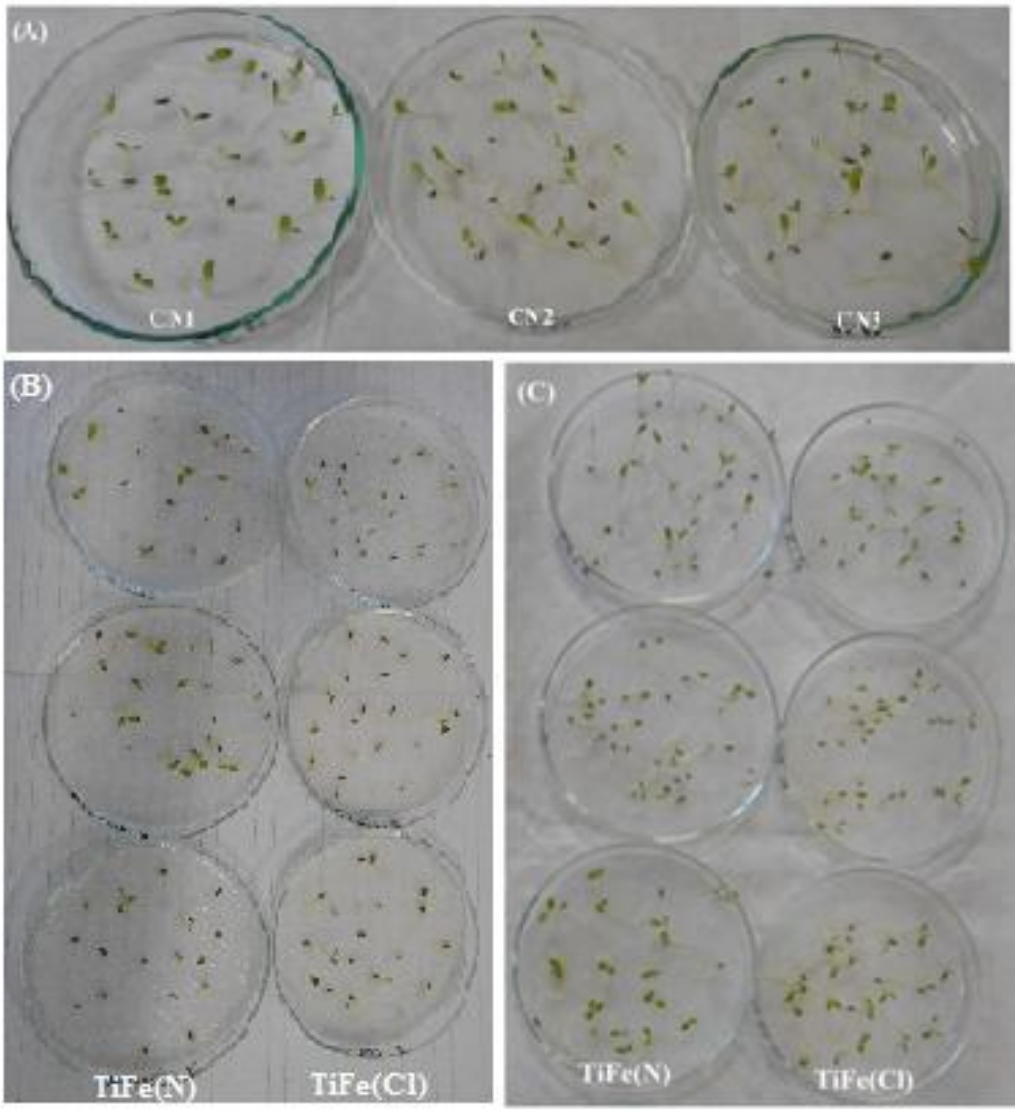
4.2.5 Teste de toxicidade

O ensaio utilizado neste trabalho avalia o efeito tóxico sobre a germinação (Figura 35) e o crescimento da raiz de sementes de alface provocado pela presença de soluções contendo o corante antes e após os tratamentos de fotocatálise e foto-Fenton. Cabe ressaltar que, no caso do tratamento foto-Fenton, houve ajuste do pH (em pH natural) preliminarmente aos testes de toxicidade.

Comparando os processos de fotocatálise e foto-Fenton, ficou evidente que embora o processo foto-Fenton tenha apresentado elevada taxa de descoloração, contudo é responsável por elevada toxicidade mesmo depois de 300 minutos de reação, o que impediu a germinação das sementes (Figura 35B). Palma-Goyes *et al*. (2014) observaram que a degradação do corante IC pode levar à formação de produtos intermediários que são mais tóxicos que o corante antes da reação. Vautier *et al*. (2001) relataram alguns detalhes sobre a degradação do corante IC e a formação dos principais intermediários, tais como ácidos carboxílicos, o ácido fumárico que por oxidação gera ácidos málico e tartárico. Assim, embora a presença do H_2O_2 melhore a eficiência do processo foto-Fenton na descoloração do corante IC, gera produtos tóxicos.

Também podemos supor que a toxicidade das soluções após aplicação do processo foto-Fenton possa ser atribuída à presença de H_2O_2 residual que, por conseguinte, afeta o processo germinativo das sementes de alface.

Figura 35 – Avaliação do aspecto das sementes de alface após 5 dias de incubação.

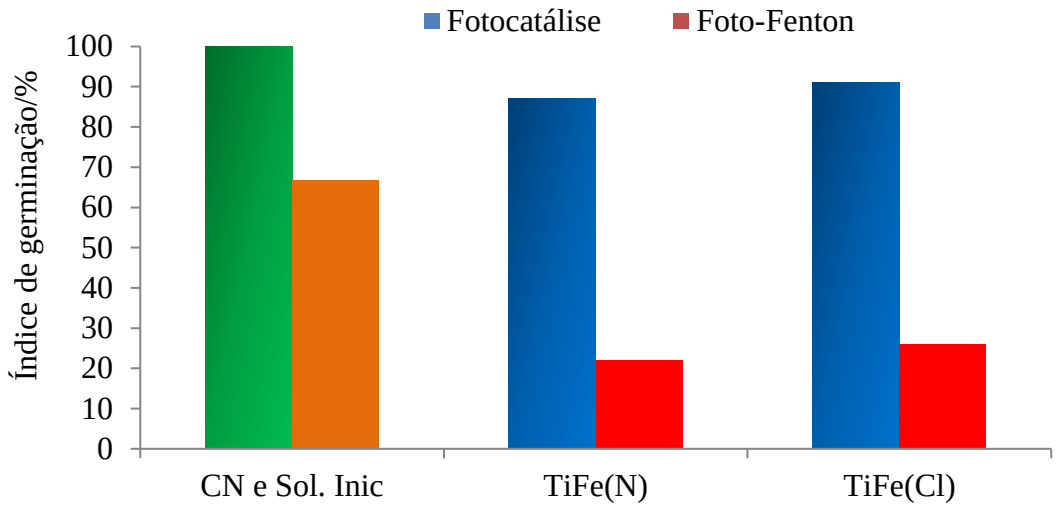


Legenda: A – Germinação das sementes de *Lacatuca sativa* com água destilada, controle negativo (CN). B – Germinação das sementes de *Lacatuca sativa* com as soluções do corante IC após o tratamento foto-Fenton por 300 minutos. C – Germinação das sementes de *Lacatuca sativa* com as soluções do corante IC após o tratamento por fotocatálise por 300 min.
Fonte: O autor, 2017.

Por outro lado, a aplicação do tratamento de fotocatálise na presença dos catalisadores TiFe(N) ou TiFe(Cl) (Figura 35C) gerou uma menor quantidade de substâncias tóxicas, pois possibilitou a germinação parcial das sementes de alface. Em 2008, Bergamini *et al*. também utilizaram sementes de alface para avaliar a toxidade da solução do corante IC após o tratamento por fotocatálise com o TiO_2 pela ação da radiação UV. Segundo os autores, os produtos formados resultantes dessa reação eram atóxicos depois de 60 minutos de tratamento.

A Figura 36 apresenta os resultados de germinação para as sementes de alface após a aplicação dos processos fotocatalítico e foto-Fenton na solução do corante IC com os fotocatalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) por 300 minutos, sob a radiação visível.

Figura 36 – Avaliação do IG das sementes de *Lactuca sativa* com CN, solução inicial do corante IC e soluções após os processos de fotocatálise e foto-Fenton utilizando os catalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) após 300 minutos sob a radiação visível.



Fonte: O autor, 2017.

Os percentuais de germinação foram excelentes nos ensaios de fotocatálise, onde os resultados obtidos do índice de germinação (IG) para os fotocatalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) foram de 87% e 91%, respectivamente em comparação com a água pura. Observa-se, portanto, que os resultados do bioensaio obtidos dão um indicativo de que a qualidade das soluções do corante IC após o tratamento por fotocatálise não deverá levar a efeitos tão adversos para o meio ambiente.

Por outro lado, os percentais de germinação das soluções do corante IC após aplicação do tratamento foto-Fenton com os fotocatalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) foram muito inferiores aos dos ensaios de fotocatálise, como mostra a Figura 36. Os valores de IG para os fotocatalisadores TiFe(N) e TiFe(Cl) mostram taxas de 22% e 26% de germinação, respectivamente. Analisando os resultados obtidos é possível verificar que, apesar das soluções ficarem incolores, entretanto não reduziram a toxicidade das

soluções do corante IC tratado por processo foto-Fenton. Neste sentido, a fotocatálise se mostra mais apropriada para tratar o corante IC em meio aquoso, ainda que se necessite de um tempo maior de reação para promover a descoloração em comparação ao processo foto-Fenton.

Para avaliar a eficácia de um catalisador, é importante testá-lo com outros tipos de poluentes. Portanto, os catalisadores sintetizados também foram utilizados na degradação dos pesticidas Tamaron e Lannate. Estes resultados serão apresentados a seguir.

4.3 **Produto comercial Tamaron (Metamidofós)**

Devido aos resultados não terem sido satisfatórios com o uso da concentração de 0,1 g L^{-1} de catalisador (resultados não apresentados), selecionou-se um teor mais alto de 1 g L^{-1} para os testes com os pesticidas, que é uma concentração bastante utilizada em experimentos de degradação fotocatalítica.

Para quantificar a concentração de metamidofós nas amostras, foi gerada uma curva analítica que pode ser vista no Apêndice A. Através desta curva, encontram-se as concentrações do pesticida após os processos de fotocatálise (radiações visível e solar), fotólise (apenas radiação solar) e adsorção.

4.3.1 Curva analítica do método do azul de molibdênio para o metamidofós

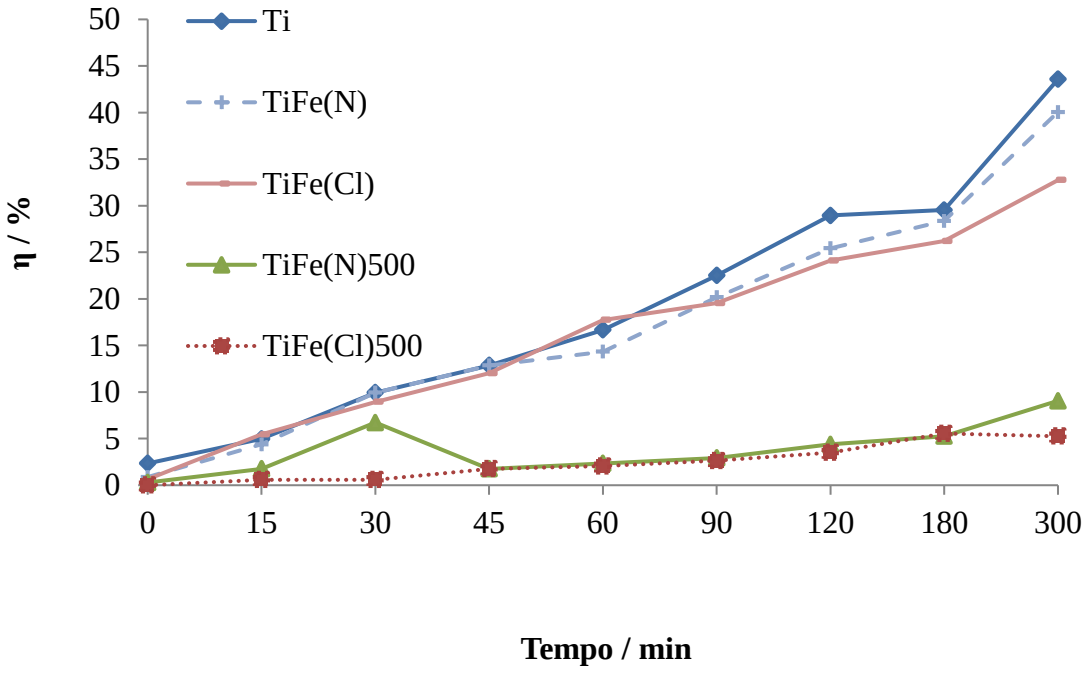
Os íons fosfatos foram analisados pelo método colorimétrico (λ = 880 nm) em que o complexo de antimônio-fósforo-molibdato é reduzido pelo ácido ascórbico, gerando um produto de cor azulada. Como os resultados obtidos por espectrofotometria são fornecidos em termos de absorvâncias, é necessário se obter a correlação entre os valores de absorvâncias medidos e as concentrações dos íons fosfatos em solução. Para isso, procedeu-se à determinação da curva analítica (Apêndice A), plotada com os

valores de absorvâncias de soluções padrões com diferentes concentrações de íons fosfatos.

4.3.2 Estudo de degradação do produto comercial Tamaron (princípio ativo metamidofós)

Na Figura 37, avalia-se a evolução da concentração de íons fosfato (η) durante a degradação do pesticida metamidofós ao longo do tempo utilizando 1 g L^{-1} do TiO_2 puro (Ti) ou impregnado com ferro (TiFe(Cl)500, TiFe(N)500, TiFe(Cl) e TiFe(N)) sob a radiação visível.

Figura 37 – Avaliação da eficiência de fotodegradação do princípio ativo metamidofós utilizando 1 g L^{-1} de catalisador e luz visível.



Fonte: O autor, 2017.

Analisando os resultados obtidos, verificou-se que o tratamento por fotocatálise utilizando Ti na degradação do ingrediente ativo metamidofós mostrou-se como o melhor catalisador (44% de degradação após 5 h), seguido por TiFe(Cl) e TiFe(N). No outro extremo, a degradação do ingrediente ativo metamidofós utilizando as amostras

calcinadas a 500°C foram menos eficientes em comparação às amostras não calcinadas. Após 5h de reação, a eficiência de degradação obtida com 1 g L^{-1} da amostra TiFe(Cl)500 foi de 5,3%, enquanto que o material TiFe(N)500 promoveu 9,0% para o mesmo tempo de exposição à radiação visível.

Verifica-se, portanto, que o emprego da calcinação à temperatura de 500°C deve ser o fator determinante na redução da eficiência de degradação em relação às amostras dopadas com íons ferro obtidas após tratamento à baixa temperatura (100°C). A queda na eficiência fotocatalítica não pode ser atribuída à diminuição da área superficial dos fotocatalisadores, pois as amostras TiFe(N) e TiFe(Cl)500 possuem a mesma área específica (Tabela 1). Portanto, mais uma vez, os resultados sugerem uma relação entre a capacidade de fotodegradação e o potencial zeta.

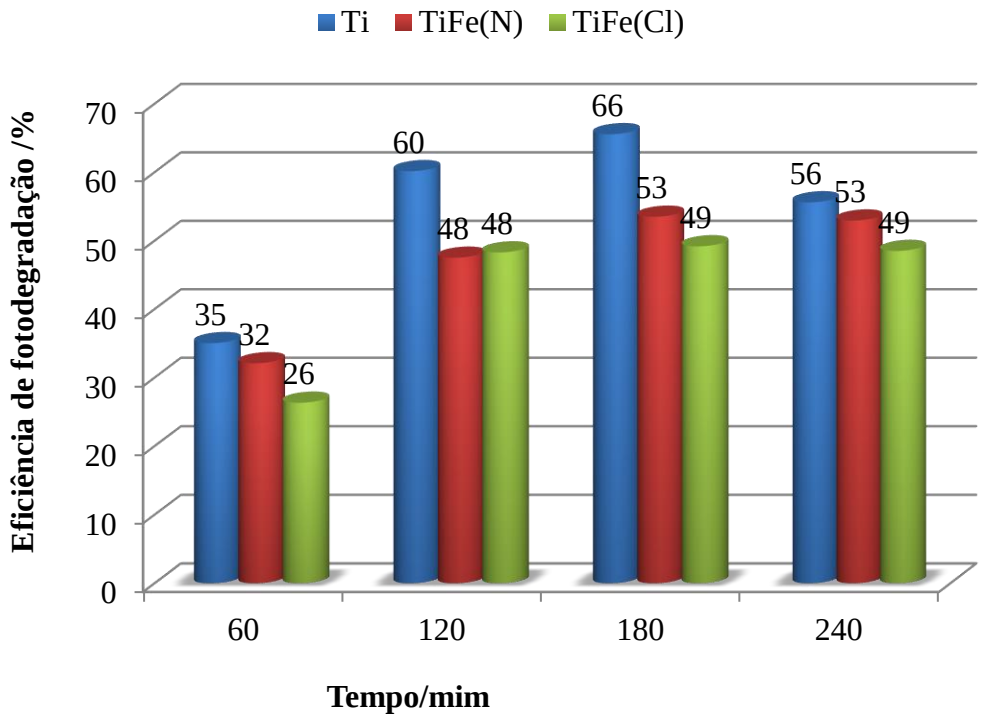
Além disso, os resultados obtidos confirmaram que o desempenho fotocatalítico na degradação do composto metamidofós independe do sal precursor de ferro utilizado.

4.3.3 Experimento com exposição à radiação solar

Os resultados revelaram uma baixa eficiência de degradação do princípio ativo metamidofós (4%) quando a solução contendo este pesticida era somente exposta à irradiação solar, na ausência de catalisador. Sendo assim, foi desprezível a contribuição da fotólise sobre a degradação do metamidofós utilizando a radiação solar. Da mesma forma, a contribuição individual da adsorção na remoção do pesticida metamidofós também foi desprezível, entre 4% e 5% de eficiência de fotodegradação com os fotocatalisadores Ti, TiFe(N) e TiFe(Cl). Porém, a contribuição do processo de fotocatálise assistido por luz solar demonstrou ser favorável, pois gerou resultados comparáveis aos obtidos utilizando-se a radiação artificial visível na degradação do princípio ativo metamidofós.

Da análise da Figura 38, observa-se uma evolução crescente da eficiência de fotodegradação do metamidofós através da exposição à radiação solar por até 180 min. Após este período, a eficiência de degradação se mantém constante ou até diminui (para Ti). Provavelmente, os subprodutos gerados são mais resistentes à degradação que o reagente inicial, metamidofós.

Figura 38 – Evolução da eficiência de fotodegradação do princípio ativo metamidofós utilizando radiação solar e a concentração de 1 g L^{-1} de cada fotocatalisador.



Fonte: O autor, 2017.

Pela análise da Figura 38, é possível verificar que os experimentos fotocatalíticos utilizando Ti, TiFe(N) e TiFe(Cl) na degradação da solução contendo o metamidofós sob radiação solar promoveram degradações máximas de 66%, 53% e 49%, respectivamente. Esses resultados são significativos diante dos resultados obtidos por Zang *et al*. (2009) que empregaram o processo de fotocatálise na degradação da solução contendo metamidofós (14 mg L^{-1}), alcançando 64% de eficiência com Re/TiO_2 e apenas 2,64% com TiO_2 puro (anatásio) submetido à radiação solar, para um tempo de 12 horas. Nota-se que o tempo de exposição à radiação solar obtido pelos pesquisadores foi bem superior utilizando concentração de solução aproximadamente duas vezes menor que os experimentos realizados neste trabalho.

Assim como nos processos descritos anteriormente, verificou-se que o tratamento por fotocatálise utilizando radiação solar e Ti na degradação do ingrediente ativo metamidofós mostrou-se como o melhor catalisador (66% de degradação após 3h), seguido por TiFe(Cl) e TiFe(N).

É importante ressaltar que os experimentos fotocatalíticos utilizando Ti, TiFe(N) e TiFe(Cl) sob a radiação solar apresentaram resultados superiores na degradação de

metamidofós em relação à fonte de irradiação artificial. Constatou-se que houve um aumento de 22% na degradação do metamidofós para o TiO_2 em relação a radiação artificial, enquanto que usando Fe/TiO_2 o aumento foi entre 13 e 16%.

4.4 **Estudo de degradação do produto comercial Lannate (princípio ativo Metomil)**

Para a quantificação da concentração de metomil nas amostras coletadas nos experimentos, foi construída uma curva analítica, como pode ser visto no Apêndice A. Por meio desta curva analítica, encontram-se as concentrações do pesticida remanescente após os processos de fotocatálise (radiações visível e solar), fotólise (apenas radiação solar) e adsorção.

4.4.1 Curva analítica do ingrediente ativo metomil

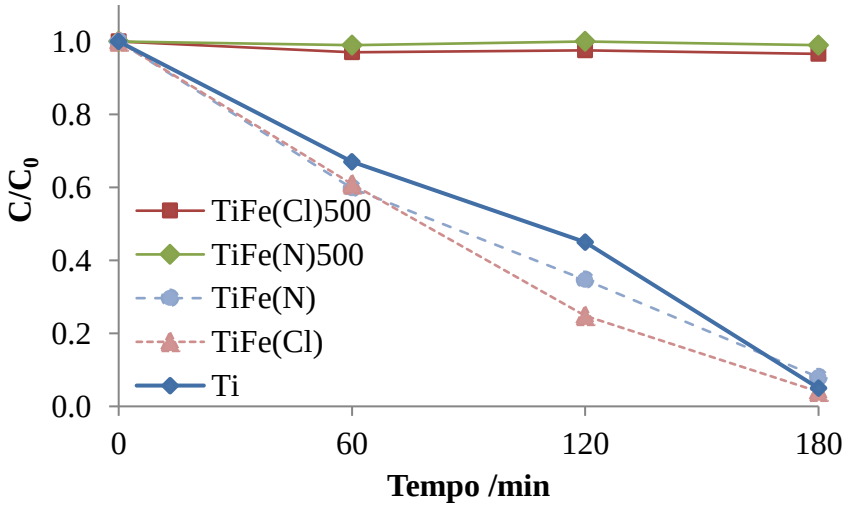
A partir da determinação das condições de análise do pesticida metomil, foi construída uma curva analítica (Apêndice A) para verificar quais os limites de detecção deste composto pela técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). O tempo de retenção do metomil, tanto na solução padrão com o produto puro quanto no produto comercial Lannate, foi de 3,47 minutos e o tempo total de análise foi de 10 minutos. Os resultados obtidos por CLAE UV-Vis são fornecidos em termos de área, sendo necessário se obter a correlação entre as áreas medidas e as concentrações do composto metomil em solução. Para isso, procedeu-se à determinação da curva analítica, traçada com os valores de áreas obtidos com soluções padrões de diferentes concentrações (3 a 42 mg L^{-1}).

4.4.2 Estudos de degradação do metomil sob radiação visível

Os resultados obtidos na degradação do metomil sob luz visível estão mostrados na Figura 39 sob a forma de concentração normalizada (razão entre a concentração do ingrediente ativo metomil em um instante de tempo e a concentração da amostra no tempo zero).

Da análise da Figura 39, excetuando-se as amostras calcinadas a 500ºC, constata-se um decaimento muito grande na concentração do ingrediente ativo metomil com o tempo. Pode-se observar uma degradação fotocatalítica quase total (95%) do metomil com o TiO_2 em 180 min de reação. Resultados muito semelhantes foram obtidos nos ensaios fotocatalíticos realizados com TiFe(Cl) e TiFe(N), com degradações de 96% e 92% após 180 minutos de reação. Por outro lado, os testes fotocatalíticos realizados com as amostras impregnadas com ferro e submetidas a uma calcinação a 500°C apresentaram valores de degradações do ingrediente ativo metomil muito inferiores às amostras dopadas com ferro e tratadas à baixa temperatura (100°C). Os testes fotocatalíticos realizados com TiFe(Cl)500 apresentaram uma baixa eficiência de 5,4% de remoção do pesticida metomil em 180 minutos de reação. Nota-se também que o uso do fotocatalisador TiFe(N)500 alcançou baixos resultados de 0,5% de degradação do metomil sob as mesmas condições operacionais e intervalo de tempo.

Figura 39 – Concentrações normalizadas de metomil utilizando 1 g L^{-1} de diferentes fotocatalisadores.



Fonte: O autor, 2017.

O estudo demonstrou uma degradação eficaz do pesticida metomil por materiais sintetizados e apenas secos na temperatura de 100°C em relação aos obtidos através da calcinação a 500°C. A calcinação a 500ºC apresentou-se como um efeito bastante negativo na atividade catalítica do Fe/TiO_2. Nesse sentido, os catalisadores TiFe(Cl)500 e TiFe(N)500 não foram selecionados para a realização de experimentos sob radiação solar.

4.4.3 Estudos de degradação do metomil sob radiação solar

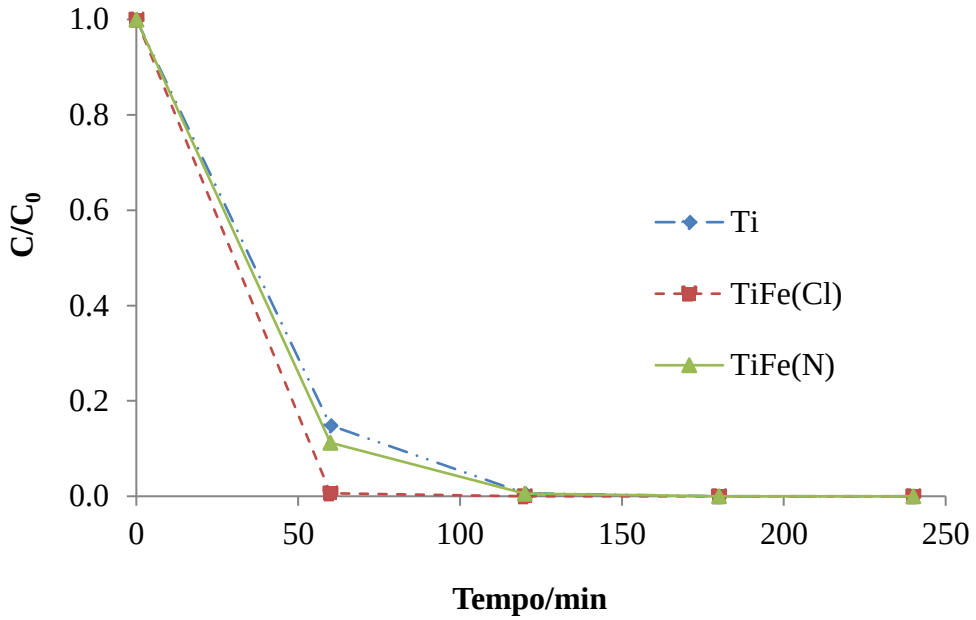
A aplicação isolada da fotólise sob radiação solar resultou em 5% de remoção do ingrediente ativo metomil presente na solução do produto comercial Lannate no decorrer de 240 mimutos. Portanto, a contribuição da fotólise pode ser descartada nos experimentos fotocatalíticos. Tamimi *et al*. (2008) observaram que a remoção de menos de 4% do ingrediente ativo metomil após 60 minutos de exposição à radiação UV. Os autores deste artigo também negligenciaram a influência da fotólise nos seus experimentos de degradação. De forma análoga, Juang *et al*. (2014) obtiveram 4% de degradação do princípio ativo metomil após 2 horas de exposição à radiação solar.

Adicionalmente, a aplicação do processo isolado de adsorção na remoção da solução contendo o ingrediente ativo metomil com os catalisadores Ti, TiFe(Cl) e TiFe(N) teve contribuições de 15%, 20% e 7%, respectivamente. Assim, o processo de adsorção já contribui para a remoção de metomil, ao contrário da fotólise.

A Figura 40 mostra a evolução do processo de fotocatálise através do monitoramento das concentrações normalizadas do ingrediente ativo metomil antes e após a fotodegradação sob radiação solar.

Os resultados indicaram que os processos fotocatalíticos com materiais sintetizados na temperatura de 100°C foram bastante eficazes e rápidos, e que os catalisadores Ti, TiFe(N) e TiFe(Cl) promoveram degradações quase completas do princípio ativo metomil após 1 hora de exposição à radiação solar com valores de 92,5%, 94,7% e 96%, respectivamente. No tempo de 2 horas, a degradação do metomil chegou a 100% com todas as amostras.

Figura 40 – Evolução da razão entre as concentrações do ingrediente ativo metomil com o tratamento por fotocatálise pela exposição à radiação solar por 240 minutos utilizando 1 g L^{-1} dos catalisadores Ti, TiFe(Cl) e TiFe(N).



Fonte: O autor, 2017.

Tomašević *et al*. (2010) também estudaram a degradação fotocatalítica do mesmo pesticida metomil (16,22 mg L^{-1}; diluído em água destilada) com TiO_2 anatásio (Merck Eusolex) sob luz solar. Os autores utilizaram, nos testes fotocatalíticos, um recipiente aberto de vidro, 100 mL da solução contendo o pesticida e a concentração de 0,1 ou 0,2 g L^{-1} de TiO_2. Eles observaram que a velocidade de degradação do metomil foi mais rápida utilizando 0,1 g L^{-1} de TiO_2 (tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de 228,38 minutos e constante de velocidade experimental (k) de 3,0 x 10^{-3} min^{-1}), do que a concentração de 0,2 $g.L^{-1}$ ($t_{1/2}$ = 320,41 minutos; k = 2,2 x 10^{-3} min^{-1}). Com base nos resultados obtidos no presente trabalho (Tomašević *et al*., 2010), os nossos resultados obtidos mostraram-se bastante promissores, tendo em vista que no tempo de 120 minutos já estava totalmente degradada a solução contendo metomil com todas as amostras.

Ao se avaliar as concentrações obtidas na degradação do pesticida metomil após tratamento fotocatalítico com a radiação solar, observou-se que a legislação brasileira apenas estabelece limites de concentrações máximas permitidas para cada pesticida em água destinada ao consumo humano.

Por exemplo, a resolução CONAMA 20/1986 estabelecia limites máximos de concentração de carbamatos totais para águas de 10 μg L^{-1} (classes 1, 5 e 7) e 100 μg L^{-1} (classe 3). A resolução Nº 430, de 17/03/2005, estabelece o limite máximo permitido para o ingrediente ativo Carbaril (inseticida que pertence à classe dos carbamatos) de 0,02 μg L^{-1} e de 70 μg L^{-1} para água doce das classes I e III, respectivamente.

Na literatura, foi encontrada uma norma Técnica NT-202 R-10, de 04/12/1986, que estabelece os critérios e os padrões para lançamento de efluentes líquidos no Estado do Rio de Janeiro, estabelecendo as concentrações máximas de 1 mg L^{-1} dos pesticidas organofosforados e carbamatos totais (somatório dos pesticidas analisados individualmente). Utilizando como referência a norma técnica NT-202 R-10, as concentrações finais obtidas do pesticida metomil após aplicação do processo de fotocatálise com os materiais sintetizados TiFe(N) e TiFe(Cl) atendem a essa norma.

CONCLUSÕES

A análise de DRX mostrou que a impregnação do ferro na titânia não provocou mudanças estruturais relevantes em relação ao TiO_2 puro, indicando ainda a formação de espécies amorfas ou altamente dispersas de Fe^{3+} sobre o dióxido de titânio. Além disso, observou-se que a percentagem da fase anatásio praticamente não se altera com a introdução do Fe ou com o tratamento térmico.

A análise textural dos materiais revelou que a introdução do ferro provocou a redução dos valores de área específica em relação ao TiO_2, mostrando que a presença do Fe provoca mudanças texturais na titânia, provavelmente por bloqueio parcial dos poros do suporte.

Os resultados obtidos de DRS/UV-Vis mostraram que a energia de *band gap* do dióxido de titânio foi ligeiramente superior a das amostras impregnadas com íons ferro. Esta diferença, embora pequena, indica uma maior facilidade de transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução para as amostras Fe/TiO_2, coerente com a mudança da *band gap* do semicondutor para a região do visível.

As medidas obtidas do potencial zeta para o TiO_2 puro e as amostras dopadas com ferro obtidas com tratamento a baixa temperatura (100°C) apresentaram densidade de carga líquida positiva na superfície do catalisador. Isto facilitaria a maior adsorção do corante IC aniônico na superfície do fotocatalisador, conduzindo ao aumento da atividade catalítica. Por outro lado, as amostras dopadas com ferro e calcinadas à temperatura de 500°C apresentaram valores negativos do potencial zeta. Assim, a adsorção do corante IC é desfavorecida e, consequentemente, a degradação é menor.

Os experimentos realizados com os catalisadores sintetizados apenas com uma secagem a 100°C proporcionaram ótimos resultados na descoloração do corante IC em relação às amostras calcinadas a 500°C. Dentre os diferentes processos para promover a descoloração do corante IC, o processo foto-Fenton e a fotocatálise heterogênea apresentaram-se como tecnologias promissoras. Embora o processo foto-Fenton tenha apresentado uma elevada descoloração em um período curto de tempo, gerou uma solução final com elevada toxicidade. Por outro lado, a aplicação da fotocatálise heterogênea, com os mesmos catalisadores, gerou uma solução aquosa com baixíssima toxicidade.

A aplicação da fotocatálise para os pesticidas Tamaron (metamidofós) e Lannate (metomil) apresentou os melhores resultados, de uma maneira geral, para os catalisadores Ti, TiFe(Cl) e TiFe(N) ao serem irradiados pela radiação visível. De forma semelhante ao corante IC, os experimentos fotocatalíticos com os catalisadores sintetizados apenas com uma secagem a 100°C proporcionaram ótimos resultados na degradação de ambos pesticidas em relação às amostras calcinadas a 500°C através da radiação visível. Os resultados com os pesticidas mostraram que a aplicação da fotocatálise com o TiO_2 puro ou com os materiais sintetizados na temperatura de 100°C foi bastante eficaz e rápida. As degradações dos pesticidas foram superiores sob a exposição à radiação solar em comparação com a aplicação da radiação visível, um resultado estimulante para um possível uso da tecnologia em maior escala.

Sugestões

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Complementar os estudos com a técnica de potencial zeta de forma a se obter mais informações sobre as propriedades interfaciais fotocatalisador/meio aquoso.

- Complementar a caracterização dos catalisadores, utilizando técnicas como XPS e XANES. A análise de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) pode ser aplicada com o intuito de verificar os estados de oxidação que se encontram na titânia (Ti^{4+}/Ti^{3+}) e nos catalisadores dopados com íons ferro (Fe^{2+}/Fe^{3+}) e a sua distribuição no suporte. Já a técnica de absorção de raios X próximo à borda de absorção (XANES) pode ser usada para avaliar possíveis imperfeições estruturais e as transições entre níveis eletrônicos;

- Otimização de outros parâmetros reacionais, como a concentração de H_2O_2 e o pH;

- Estudar a descoloração do corante IC sob a radiação solar;

- Estudo de degradação fotocatalítica de uma solução o mais próximo de um efluente real contendo uma mistura entre corantes e pesticidas.

REFERÊNCIAS

AGORKU, E. S.; MANO, M. A.; MAMBA, B. B.; PANDEY. A. C.; MISHA, A. K. Palladium-decorated zinc sulfide/reduced graphene oxide nanocomposites for enhanced visible light-drinven photodegradation of indigo carmine. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.33, p.119-126, 2015.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, v.92, p.311-330, 2011.

ALALM, M. G.; TAWFIKA, A.; OOKAWARA, S. Comparison of solar TiO_2 photocatalysis and solar photo-Fenton for treatment of pesticides industry wastewater:Operational conditions, kinetics, and costs. *Journal of Water Process Engineering*, v.8, p.55-63, 2015.

ALEBOYEH, A.; MOUSSA,Y.; ALEBOYEH, H.; The effect of operational parameters on UV/H_2O_2 decolourisation of Acid Blue 74. *Dyes and Pigments*,v.66, p.129-134, 2005.

ALEBOYEH, A.; KASIRI, M. B.; Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H_2O_2 process. *Journal of Environmental Management*, v.113, p 426-431, 2012.

ALONSO, M.; FINN, E. J. Física. Addison-wesley Longman do Brasil Ltd, 1992.

ALVES, S. A.; FERREIRA, T. C. R.; LANZA, M. R. V. Oxidação eletroquímica do herbicida tebutiurom utilizando eletrodo do tipo DAS. *Química Nova*, v.35, n°10, 2012.

AMORIM, C. C.; LEÃO, M. M. D.; MOREIRA, R. F. P. M. Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.14, n.4, p.543-550, 2009.

ANDERSON, C. D. Improved understanding of rare earth surface chemistry and its application to froth flotation. *Faculty and the Board of Trustees of the Colorado School of Mines*, 2015.

ARAÑA, J.; DÍAZ, O. G.; RODRIGUEZ, J. M. D.; MELIÁN, J. A. H.; CABO, C. G.; PEÑA, J. P.; HIDALGO, M. C.; NAVIO-SANTOS, J. A. Role of Fe^{3+}/Fe^{2+} as TiO_2 dopant ions in photocatalytic degradation of carboxylic acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.197, p.157-171, 2003.

ARAÑA, J.; DOÑA-RODRIGUEZ, J. M. D.; GONZÁLEZ-DIAZ, O.; RENDÓN, E. T.; MELIÁN, H. J. A.; COLÓN, G.; NAVÍO, J. A.; PEÑA, J. P. Gas-phase ethanol photocatalytic degradation study with TiO_2 doped with Fe, Pd and Cu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.215, p.153-160, 2004.

ARAUJO, F. V. F. *Estudo do processo fenton heterogêneo utilizando hematita (Fe_2O_3) como catalisador na descoloração de soluções de corante*. Tese de doutorado, Intituto de Química, UFRJ, RJ, Brasil, 2008.

ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T; AOKI, K.; TAGA, Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, v.293, p.269-271, 2001.

AVILÉS-GARCÍA, O.; ESPINO-VALENCIA, J.; ROMERO, R.; RICO-CERDA, J. L.; ARROYO-ALBITER, M.; NATIVIDAD, R. Article in press. Fuel, v.xx, p.xx-xx, 2016. (DOI: org/10.1016/j.fuel.2016.10.005).

BAIRD, C.; CANN, M. *Química ambiental*. Porto Alegre: Bookman, 4.ed. p.844, 2011.

BANDALA, E. R.; GELOVER, S.; LEAL, M. T.; ARANCIBIA-BULNES, C.; JIMENEZ, A.; ESTRADA, C. A. Solar photocatalytic degradation of Aldrin. *Catalysis Today*, v.76, p.189-199, 2002.

BANIC´, N.; ABROMOVIC´, B.; KRSTIC´, J.; SOJIC´, D.; LONCAREVIC´, D.; CHERKEZOVA-ZHELEVA, Z.; GUZSVÁNY, V. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO_2 as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.107, p.363-371, 2011.

BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C. I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials B*, v.133, p.226-232, 2006.

BENSALEM, S.; CHEGAAR, M.; HERGUTH, A. Band gap dependence with temperature of semiconductors from solar cells eletrical parameters. Article in press. Current Applied Physics, v. xx, p.xx-xx, 2016. (DOI:10.1016/j.cap.2016.10.012).

BENSOUICI, F.; BOUOUDINA, M.; DAKHEL, A. A.; TALA-IGHIL, R.; TOUNANE, M.; IRATNI, A.; SOUIER, T. Optical, structrural and photocatalysis properties of Cu-doped TiO_2 thin films. *Applied Surface Science*, v. xxx, p.xx-xx, 2016. (DOI:org/10.1016/j.apsusc.2016.07.034).

BENTOUAMI, A.; QUALI, M. S.; MENORVAL, L. Photocatalytion of índigo carmine on 1,10- phenanthrolinium intercalated bentonite under UV-B and solar irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.212, p.101-106, 2010.

BERBERIDOU, C.; KITSIOU,V.; LAMBROPOULOU, D. A.; ANTONIADIS,A.; NTONOU, E.; ZALIDIS, G. C.; POULIOS, I.; Evaluation of an alternative method for wastewater treatment containing pesticides using solar photocatalytic and constructed wetlands. *Journal of Environmental Management*, v.xxx, p.1-7, 2016. (DOI:10.1016/j.jenvman.2016.06.010)

BERGAMINI, R. R.; DEZOTTI, M.; ARAUJO, L. R. R.; AZEVEDO, E. B. Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Acid Dye in Aqueous TiO_2 Suspensions: kinetics and toxicity. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, v.11, p.308-315, 2008.

BIRBEN, N. C.; UYGUNER-DEMIREL, C. S.; KAVURMACI, S. S.; GÜRKAN, Y. Y.; TURKTEN, N.; N.; CIMAR, Z.; BEKBOLET, M. Application of Fe-doped TiO_2 specimens for solar photocatalytic degradation of humic acid. *Catalysis Today*, v. 281(1), p.78-84, 2016.

BOCZKAJ, G.; FERNANDES, A. Wastewater treatment by means of Advanced Oxidation Processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. xxx, p.xx-xx, 2017. (DOI: org/10.1016/j.cej.2017.03.084).

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A.; A química dos pesticidas. *Química nova na escola*, v.34, n°1, p.10-15, 2012.

BUDDEE, S.; WONGNAWA, S.; SIRIMAHACHAI, U.; PUETPAIBOOL, W. Recyclable UV and visible light photocatalytically actve amorphous TiO_2 doped with M (III) ions (M = Cr and Fe). *Materiais Chemistry and Physics*, v. 126, p. 167-177, 2011.

BUDDEE, S. Photocatalytic Studies of Cr(III) and Fe(III) Doped Amorphous TiO_2 Powders. *Master Thesis.* Inorganic Chemistry Prince of Songkla University, 2009

BZDON, S.; GÓRALSKI, J.; MANIUKIEWICZ, W.; PERKOWSKI, J.; ROGOWSKI, J.; SZADKOWSKA-NICZE, M. Radiation-induced synthesis of Fe-doped TiO_2: Characterization and catalytic properties. *Radiation Physics and Chemistry*. v.81, p.322-330, 2012.

CARDONA, D. M. C. A procura de bactérias degradadas de metamidofós. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia). Instituto de Ciências Bioquímicas. Universidade de São Paulo. 151f. São Paulo, 2011.

CARNEIRO, F. F.; AUGUSTO, L. G. S.; RIGOTTO, R. M.; FRIEDRICH, K.; BÚRIGO, A. C. *Dossiê ABRASCO um alerta sobre os impactos dos agrotóxico na saúde*. Escola Politécnica de Saúde Joaquim Venâncio. Expressão Popular. Rio de Janeiro/São Paulo, 2015.

CASTRO, F. D. *Degradação do corante azo laranja reativo16 por ozônio, identificação dos intermediários e metabolização em reator MBBR.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE, 2016.

CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo da estabilidade de dispersões de SnO_2 utilizando L-Arginina ou quitosana como dispersantes. Cerâmica, v, 46, n°300, 2000.

CEGARRA, J.; PUENTE, P.; VALLDEPERAS, J. *Fundamentos Científicos y Aplicados de la Tintura de Matérias Têxteis.* Barcelona: Universidade Politécnica de Barcelona, 1981.

CHANG. C.; CLAIRE TRINH, C.: CHIU, C.; CHANG, C.; CHIANGA, S.; JI, D.; TSENG, J.; CHANG, F.; CHEN, Y. UV-C irradiation enhanced ozonation for the treatment of hazardous insecticide methomyl. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.49, p.100-104, 2015.

CHAVES, K. O.; MONTEIRO, C. R. L.; MUNIZ, C. R.; GOMES, R. B.; BUARQUE, H. L.B.; Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de aspergillus niger. *Engenharia sanitária ambiental*, v.13, n°.4, p351-355, 2008

CHENG, X.; YU, X.; XING, Z. Characterization and mechanism analysis of N doped TiO_2 with visible light response and its enhanced visible activity. *Applied Surface Science*, v.258, p.3244-3248, 2012.

CHOI, W.; TEMI, A.; HOFFMAM, M.; The Role of Metal Ion Dopantum –Sized TiO_2: Correlation between photoreactity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *Journal of Physical Chemistry*, v. 98, p.13669-13679, 1994.

COLOUR INDEX. 3. Ed. *Society of dyers and colourists*. American Association of textile chemists and coloris,v.7, 1982.

CONTE, L. O.; SCHENONE, A. V.; ALFANO, O. M. Photo-Fenton degradation of the herbicide 2,4-D in aqueous medium at pH conditions close to neutrality. *Journal of Environmental Management*, v. 170, p.60-69, 2016.

COSTA, D. J. E. Metomil: Investigação eletroquímica e desenvolvimento de metodologia voltamétrica usando eletrodo de diamante dopado com boro. Dissertação de mestrado, 2013. Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química.

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. São Paulo: Blucher, p.423 2012.

CRUZ, L. H.; HENNING, F. G.; SANTOS, A. B.;PERALTA-ZAMORA, P.; Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. *Química Nova*, v.33, n.6, p.1270-1274, 2010.

D'ARIENZO, M.; SCOTTI, R.; WAHBA, L.; BATTOCCHIO, C.; BEMPORAD, E.; NALE, A.; MORAZZONI, F. Hydrothermal n-doped TiO_2 : Explaining photocatalytic properties by electronic and magnetic identification of N active sites. *Applied catalysis B: Environmental*, v.93, p.149-155, 2009.

DELEKAR, S. D.; YADAV, H. M.; ACHARY, S. N.; MEENA, S. S.; PAWAR, S. H. Structural refinement and photocatalytic activity of Fe-doped anatase TiO_2 nanoparticles. *Applied Surface Science*, v.263, p.536-546, 2012.

DEVI, L. G.; MURTHY, B.N; KUMAR, S. G. Photocatalytic activity of V^{5+},Mo^{6+} and Th^{4+} doped polycrystalline TiO_2 for the degradation of chlorpyrifos under UV/solar light. *Journal of Molecular Catalysis* A: Chemil,v.308, p.174-181, 2009a.

DEVI, L. G.; MURTHY, B. N; KUMAR, S. G. Photocatalytic degradation of imida-chloprid under solar lightusing metal ion doped TiO_2 nano particles; influence of oxide state and electronic configuration of dopants. *Catalysis Letter*, v.130, p.496-503, 2009b.

DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S.; Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *Solar Energy and Solar Cells*, v.86, p.309-348, 2005.

DHOUIB, I.; ANNABI, A.; JALLOULI, M.; MARZOUKI, S.; GHARBI, N.; ELFAZAA, S.; LASRAM, M. M. Carbamates pesticides induced immunotoxicity and carcinogenicity in human: A review. *Journal of Applied Biomedicine*, v. 14(2), p.85-90, 2016.

DIAS, F. F.; OLIVEIRA, A. A. S.; ARCANJOA, A. P.; MOURA, F. C. C. M.; Pachecoa, J. G. A. Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*,v.186, p.136-142, 2016.

DINGER, D. Medidas de Pontos Isoelétricos sem o Uso de Analisador de Potencial Zeta. *Cerâmica Industrial*, v.11, n°3, Maio/Julho, 2006.

DIONYSIOU, D. D.; KHODADOUST, A. P.; KERN, A. M.; SUIDAN, M. T.; BAUDIN, I.; LAINÉ, J. Continuous-mode photocatalytic degradation of chlorinated phenols and pesticides in water using a bench-scale TiO_2 rotating disk reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.24, p.139-155, 2000.

DOBROSZ-GÓMEZ, I.; GÓMEZ-GARCÍA, M. A.; LÓPEZ ZAMORA, S. M.; GILPAVAS, E.; BOJARSKA, J.; KOZANECKI, M.; RYNKOWSKI, J. M. Transition metal loaded TiO_2 for phenol photo-degradation. *Comptes Rendus Chimie*, v.18, p.1170-1182, 2015.

DOLAT, D.; OHTANI, B.; MOZIA, S.; MOSZYNKI, D.; GUSKOS, N.; LENDZION-BIELUN, Z.; MARAWSKI, A. W. Preparation, characterization and charge transfer studies of nickel – modified and nickel, nitrogen co-modified rutile titanium dioxide for photocatalytic application, *Chemical Engineering Journal*, v.239, p.149-157, 2014.

DOS SANTOS, V. M. R.; DONNICI, C. L.; DA COSTA, J. B. N.; CAIXEIRO, J. M. R. Compostos organofosforados pentavalentes: histórico, métodos sintéticos de preparação e aplicações como inseticidas e agentes antitumorais. *Química Nova*, v.30, n°1, p.159-170, 2007.

DU, P.; BUENO-LÓPEZ, A.; VERBAAS, M.; ALMEIDA, A. R.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A.; MUL, G. The effect of surface OH-population on the photocalytic activity of rare earth-doped P-25-TiO_2 in methylene blue degradation. *Journal of Catalysis*. v.260, p.75-80, 2008.

ELGHNIJI, K.; ATYAOUUI, A.; LIVRAGHI, S.; BOUSSELMI, L.; GIAMELLO, E.; KSIBI, M. Synthesis and characterization of Fe^{3+} doped TiO_2 nanoparticles and films and their performance for photocurrent response under UV illumination. *Journal of Alloys and Compounds*, v.541, p.421-427, 2012.

ELSELLAMI, L.; LACHHEB, H.; HOUAS, A. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of Li-, Cd-, and La-doped TiO_2. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 36, p.103-114, 2015.

EMERICK, L. G.; DE OLIVEIRA, H. G.; OLIVEIRA, V. R.; EHRICH, M. Comparative in vitro study of the inhibition of human and hen esterases by methamidophos enantiomers. *Toxicology*. v.292, p.145-150, 2012.

FABIAN, C. L.; BINDER, C.R.; Dermal exposure assessment to pesticides in farming in developing countries: comparison of models International. *Journal of Environmental Research and Public Health*, v.12, p.4670-4696, 2015.

FAIRHURST, D.; LEE, R., W. The zeta potential & its use in pharmaceutical applications – Pat 1: Charged Interfaces in polar & non-polar media & the zeta potential, *Drug Development & Delivery*, v. 11, n°6, July/August 2011.

FARAG, A. T.; RADWAN, A. H.; EWEIDAH, M. H.; ELMAZOUDY, R. H.; EL-SEBAE, A. E. Evaluation of male-mediated reproductive toxic effects of methamidophos in the mouse. *First International Journal of Andrology*, v.44, p.116-124, p.2012.

FENOLL, J.; FLORES, P.; HELLÍN, P.; MARTÍNEZ, C. M.; NAVARRO, S. Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. *Chemical Engineering journal*, v. 204-206, p.54-64, 2012.

FERNANDES, A. L. V.; DOS SANTOS, R. L. C.; SOBRAL, L. G. S.; BARD, G. N. Estado da arte dos processos físico-químicos de remoção de selênio de efluentes industriais. Rio de Janeiro. CETEM/MCT, 2007.

FERNÁNDEZ-GARCIA, MARTÍNEZ–ARIAS,A.; COESA, J. C.; Visible Light-Responsive Titanium Oxide Photocatalysts; Preparations Based on Chemical Methods. Chapter 12, 2010.

FERRARI-LIMA, A.AM.; MARQUES, R. G.; GIMENES, M. L; FERNANDES-MACHADO, N.R.C.; Synthesis, characterisation and photocatalytic active of N- doped TiO_2-Nb_2O_5 mixed oxides,*Catalysis Today* ,v.254, p.119-128, 2015

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkia, Lisboa, 1987.

FLEMING, G. D.; VILLAGRÁN. J.; KOCH, R.; IR, Raman and SERS spectral analysis and DFT calculations on the Herbicide O,S- Dimethyl phosphoramidothioate, metamidophos *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 114, p.120-128, 2013

FRESNO, F.; GUILLARD, C.; CORONADO, J.; CHOVELON, J. M.; TUDELA, D.; SORIA, J.; HERRMANN, J. Photocatalytic degradation of a sulfonylurea herbicide over pure and tin-doped TiO_2 photocatalysts. *Photochemistry Photobiology A: Chemistry*, v.173, p.13-20, 2005.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, v.238, p.37-38, 1972.

GALINDO, C.; JACQUES, P.; KALT, A. Photochemical and photocatalytic degradation of indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* ,v.141, p.47-56, 2001.

GALLI, A.; SOUZA, D. S.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. *Química Nova*, v.29, p.105-112, 2006.

GARCIA, J. C.; SIMIONATO, J. I.; ALMEIDA, V. C.; PALÁCIO, S. M.; ROSSI, F. L.; SCHNEIDER, M. V.; SOUZA, N. E. Evolutive Follow-up of the Photocatalytic Degradation of Real Textile Effluents in TiO_2 and TiO_2/H_2O_2 Systems and their Toxic Effects on Lactuca sativa Seedlings. Journal the of Brazil Chemical Society, v.20, n°.9, p.1589-1597, 2009.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H.; Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*: Photochemistry Reviews, v.9, p.1-12, 2008.

GEADA, O. M. R. N. D. Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. Dissertação de Mestrado, Fevereiro de 2006.

GHAEMI, N.; MADAENI, S. S.; ALIZADEH, A.; DARAEI, P.; VATANPOUR, V.; FALSAFI, M. Fabrication of cellulose acetate/sodium dodecyl sulfate nanofiltration membrane: Characterization and performance in rejection of pesticidas. *Desalination.* v.290, p.99-106, 2012.

GIORDANO, G. Avaliação ambiental de um balneário e estudo de alternativa para controle da poluição utilizando o processo eletrolítico para o tratamento de esgotos. 137f. Dissertação (Mestrado em Ciência Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói – RJ, Brasil, 1999.

GÓMEZ-MERINO, A. I.; RUBIO-HERNÁNDEZ, F. J.; VELÁZQUEZ-NAVARRO, J. F.; AGUIAR, J. Assessment of ζ-potential in TiO_2 aqueous suspensions:Acomparative study basedonthermodynamicandrheologicalmethods. *Ceramics International*, v.41, p.5331-5340, 2015.

GONZÁLES –BAHAMÓN, L. F.; MAZILLE,F.; BENÍTEZ, L. N.; PULGARÍN, C.; Photo-Fenton degradation of resorcinol mediated by catalists based on iron species supported on polymers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* ,v. 217, p. 201- 206, 2011.

GUANGGANG, X.; DIQIU, L.; JIANZHONG, Y.; JINGMIM, HUIFENG, Z.; MINGAN, S.; LIMING, T. Carbamate insecticide methomyl confers cytotoxicity through DNA. *Food and Chemical Toxicology*, v.53, p.352-358, 2013.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova* 23 (2000) 71-78.

GUNAWAN, C.; TEOH, W. Y.; MARQUIS, C. P.; LIFIA, J.; AMAL, R. Reversible antimicrobial photoswitching in nanosilver.. v.5, p.341-344, 2009.

GUYER, G. T.; NADEEM, K.; DIZGE, N. Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry. *Journal of Cleaner Production*. v.xx, p.xx-xx, 2016. (DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.08.009)

GUZMÁN, J.; MOSTEO, R.; SARASA, J.; ALBA, J. A.; OVELLEIRO. J. L. Evaluation of Solar Photo-Fenton and Ozone Based Processes as Citrus Wastewater Pre-treatments. Article in press. Separation and Purification Technology, v.xx, p.xx-xx, 2016. (DOI:org/10.1016/j.seppur.2016.03.025)

HAN, S.; LI, J.; XI, H.; XU, D.; ZUO, Y. ZHANG, J. Photocatalytic decomposition of acephate in irradiated TiO_2 suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, v.163, p.1165-1172, 2009.

HARA, M.; HITOKI, G.; TAKATA, T.; KONDO, J. N.; KOBAYASHI, K.; DOMEN, K. TaON and $Ta_3 N_5$ as new visible light driven photocatalysts. Catalysis Today,v.78, p.555-559, 2003.

HASHEMIAN, S.; SADEGHI, B.; MANGELI, M. Hydrothermal synthesis of nano cavities of AL-MCF for adsorption of indigo carmine from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.21, p.423-427, 2015.

HASSAN, M. E.; CHEN, Y.; LIU, G.; ZHU, D.; CAI, J. Heterogeneous photo-Fenton degradation of methyl orange by Fe_2O_3/TiO_2 nanoparticles under visible light. *Journal of Water Process Engineering*, v.12, 52–57, 2016.

HERNÁNDEZ-GORDILLO, A.; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, V.; OROS-RUIZ, S.; GÓMEZ, R. Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. *Catalysis Today*, v. 266, p. 27-35, 2016.

HERNÁNDEZ-URESTI, D. B.; CRUZ, A. M.; TORRES- MARTÍNEZ, L. M. Photocatalytic degradation of organic compounds by $PbMoO_4$ synthesized by a microwave-assisted solvothermal method. *Ceramics International*, v.42, p. 3096-3103, 2016

HOLT, P. K.; GEORFFREY, W. B.; WARK, M.; MITCHELL, C. A. A quantitative comparison between chemical dosing and electrogulation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Eng. Aspects*, v.211, p.233-248, 2002.

HUANG, M.; ZHOU, T.; WU, X.; MAO, J. Distinguishing homogeneous-heterogeneous degradation of norfloxacin in a photochemical Fenton-like system (Fe_3O_4/UV/oxalate) and the interfacial reaction mechanism. *Water Research*, v.xx, p.xx-xx, 2017. (DOI: 10.1016/j.watres.2017.03.008).

HWANG, Y. J.; YANG, S.; LEE, HANGIL. Surface analysis of N-doped TiO_2 nanorods and their enhanced photocatalytic oxidation activity. Article in press. *Appied Catalysis B: Environmental*, v.xx, p.xx-xx, 2016. (DOI:10.1016/j.apcatb.2016.11.038).

IGNATOWICZ, K. Selection of sorbent for removing pesticides during water treatment. *Journal of Hazardous Materials*. v.169, p.953-957, 2009.

JUANG, R.; CHEN, C. Comparative study on photocatalytic degradation of methomyl and parathion over UV-irradiated TiO_2 particles in aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.45, p.989–995, 2014.

KARASALI, H.; MARAGOU, N. Pesticides and herbicides: types of pesticide. Encyclopedia of Food and Health. *Elsevier*, 2016. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00535-3.

KAUR, T.; SRAW, A.; TOOR, A. P.; WANCHOO, R. K. Utilization of solar energy for the degradation of carbendazim and propiconazole by Fe doped TiO_2 . *Solar Energy*, v. 125 , p. 65-76, 2016.

KELLER, F. J.; GETTYS, W. E.; SKOVE, M. J. *Física, volume 2.* São Paulo: Makron Books, 1999.

KIM, H.; LEE, J. Higghly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.192, p.607-627, 2014.

KITSIOU, V.; FILIPPIDIS, N.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I. Heterogeneous and homogeneous photocatalytic degradation of the insecticide imidacloprid in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.86, p.27–35, 2009.

KUMAR, V.; UPADHYAY, N.; KUMAR, V.; SHARMA, S. A review on sample preparation and chromatographic determination of acephate and methamidophos in samples. *Arabian Journal of Chemistry*, v.8, p.624-631, 2015

KUMAR, S. G.; RAO, K. S. R. K. Comparison of modification strategies towards enhanced charge carrier separation and photocatalytic degradation activity of metal oxide semiconductors (TiO_2, WO_3 and ZnO) *Applied Surface Science*, v.391, p. 124-148, 2017

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas Tendências no Tratamento de Efluentes Têxteis. *Química Nova,* v.25, n^o.1, p.78-82, 2002.

LEROY, P.; TOURNASSAT, C.; BIZI, M. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO_2 nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.356, p.442–453, 2011.

LHOMME, L.; BROSILLON, S.; WOLBERT, D. Photocatalytic degradation of pesticides in pure water and a commercial agricultural solution on TiO_2 coated media. *Chemosphere*, v.70, p.381-386, 2008.

LI, M.; QIANGA, Z.; PULGARINB, C.; KIWI, J. Accelerated methylene blue (MB) degradation by Fenton reagent exposed to UV or VUV/UV light in an innovative micro photo-reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.187, p.83-89, 2016.

LIAO, D. L.; WU, G. S.; LIAO, B. Q. Zeta potential of shape-controlled TiO_2 nanoparticles with surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v.348, p.270–275, 2009.

LIMA, R. M. F.; QUIRINO, L. Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. *Revista Escola de Minas*, v.56, n.°1, p.45-49, 2003.

LINA, K. A.; LIN, T.; CHEN, Y.; LIN, Y. Ferrocene as an Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Catalytic Ozonation in Water. *Catalysis Communications*, v.xx, p.xx-xx, 2017. (DOI: 10.1016/j.catcom.2017.03.004).

LINHARES, A. G. Efeito de pesticidas organofosforados e carbamatos sobre a acetilcolinesterase eritrocitária humana e seu potencial uso como biomarcador da exposição ocupacional. Universidade Federal de Pernambuco. Dissertação (Mestrado) 81f, 2014.

LITTER, M. I.; NAVÍO, J. A. Photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.98, p.171-181, 1996.

LIU, S.; LIU, X.; CHEN, Y.; JIANG, R. A novel preparation of highly active iron-doped titania photocatalysts with a p-n junction semiconductor structure. *Journal of Alloys and Compounds*, v.506, p.877-882, 2010.

LIU, L.; CHEN, F.; YANG, F.; CHEN, Y.; CRITTENDEN, J. Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using nanoscale Fe/TiO_2. *Chemical Engineering Journal*, v.181-182, p.189-195, 2012.

LIU, Y.; ZHOU, A.; GAN, Y.; LI, X. Effects of inorganic anions on carbon isotope fractionation during Fenton-like degradation of trichloroethene. *Journal of Hazardous Materials*, v.308, p.187-191, 2016.

LONDRES, F. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. Rio de Janeiro, 2011.

LU, X.; HEE, S. S. Q. Permeation of methomyl in Lannate L™ through nitrile gloves. *Journal of Hazardous Materials*, v.59, 279–285, 1998

LUNA, L. A.V.; SILVA, T.H.G.; NOGUEIRA, R. F. P.; KUMMROW, F.; UMBUZEIRO, G. A.; Aquatic toxicity of dyes and before and after photo-Feton treatment . *Journal of Hazardous Materials*, v.276, p332-338, 2014

LUNG-CHUAN, C.; CHAO-MING, H.; FU-REN, T. Characterization and photocatalytic activity of K^+ doped TiO_2 photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.265, p.133-140, 2007.

MAIA, C. G. Remediação de efluentes modelo de corantes texteis por processos oxidativos avançados. Dissertação de mestrado de Tecnologias de Valorização Ambiental e Produção de Energia na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do IPP, p.142, 2012.

MAIA, C. G.; OLIVEIRA, A. S.; SAGGIORO, E. M.; MOREIRA, J. C. Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO_2 suspensions. *Reac Kinet Mech Cat*, v.113, p.305-320, 2014.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MILOW, B.; MALDONADO, M. I. Solar Photocatalytic Mineralization of commercial pesticides: Methamidophos. *Chemosphere*, v.38, p.1145-1156, 1999.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MALDONADO, M. I. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralisation of commercial pesticides application to pesticide container recycling. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.25, p.31-38, 2000.

MALATO, S.; BLANCO, J.; ALARCÓN, D. C.; MALDONADO, M.; FERNANDEZ-ALBANEZ, P.; GERNJAK, W. Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors. *Catalysis Today*, v.122, p.137-149, 2007.

MALATO, S.; FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P.; MALDONADO, M. I.; BLANCO, J.; GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, v.147, p.1-59, 2009.

MANAHAN, S. E. *Química ambiental*, p. 912, 9ª Edição. Editora Bookman, 2013.

MAYOUFI, A.; MSIB, M. F.; AHMED, O.; HOUAS, A. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of W, N, S-tri-doped TiO_2 under visible light irradiation. *Comptes Rendus Chimie*, v. xx, p.xx-xx, 2015. (DOI:10.1016/j.crci.2015.02.009).

MÉNDEZ, N.; ANGUAS-CABRERA, D. N.; PARRA, L. M. G. Effects of methamidophos on sediment processing and body mass of *Capitella* sp. Y from Estero del Yugo, Mazatlán, México. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, v. 361, p. 92-97, 2008.

METCALF & EDDY - *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. Editora McGraw Hill, 5 Edição, 2016.

MIANXIN, S.; LIANG, B.; TIANLIANG, Z.; XIAOYONG, Z. Surface ξ potential and photocatalytic activity of rare earths doped TiO_2. *Journal of rare earth*, v.26, n°5, p.693-699.

MILLS, A.; HUNTE, S. L. An Overview of semiconductor Photocatalysis. *Journal Photochemistry and Photobiology A: chemistry*, v.108, p.1-35, 1997.

MORADI, H.; ESHAGHI, A.; HOSSEINI, S. R.; GHANI,K.; Fabrication of Fe-doped TiO_2 nanoparticles and investigation of photocalytic decolozation of reactive red 198 under visible light irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry.* v.32, p.314- 319, 2016

MORIKAWA, T.; IROKAWA, Y.; OHWAKI, T. Enhanced photocatalytic activity of TiO_{2-x} N_x loaded with copper ions under visible light irradiation. *Applied Catalysis A: General*, v.314, p.123-127, 2006.

MOZIA, S.; BUBACZ, K.; JANUS, M.; MORAWSKI, A. W. Decomposition of 3-chlorophenol on nitrogen modified TiO_2 photocatalysts. *Journal Hazardous Material*, v.203-204, p.128-136, 2012.

MULLIN, C. A. Effects of 'inactive' ingredients on bees. *Current Opinion in Insect Science*, v.10, p.194-200, 2015.

NAHAR, M. S.; HASEGAWA, K. .; KAGAYA, S.; KURODA, S.; Comparative assessment of the efficiency of Fe–doped TiO_2 prepared by two doping methods and photocatalytic of phenol in domestic water suspensions. *Science and Technology of Advand Materials*, v.8, p. 286-291, 2007.

NASCIMENTO, W. M. Germinação de Sementes de Alface. Circular Técnica 29 da Embrapa, 2002.

NAVARRO, S.; FENOLL, J.; VELLA, N.; RUIZ, E.; NAVARRO, G. Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight. *Journal of Hazardous materials*, v. 172, p. 1303-1310, 2009.

NAVÍO, J. A.; COLÓN, G.; TRILLAS, M.; PERAL, J.; DOMÈNECH, X.; TESTA, J. J.; PADRÓN, J.; RODRÍGUEZ, D.; LITTER, M. I. Heterogeneous photocatalytic reactions of nitrite oxidation and Cr(VI) reduction on iron-doped titania prepared by the wet impregnation method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.16, p187-196, 1998.

NAVÍO, J. A.; GOMEZ, M. G.; ADRIAN, A. P.; MOTA, J. F. (Heterogeneous) Photocatalytic oxidation of toluene using pure and iron-doped titania catalysts. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* II. p.445-453, 1991.

NAVÍO, J. A.; TESTA, J. J.; DJEDJEIAN, P.; PADRÓN, J. R.; RODRÍGUEZ, D.; LITTER, M. I. Iron-doped titania powders prepared by a sol-gel method. Part II: Photocatalytic properties. *Applied Catalysis A: General*, v.178, p.191-203, 1999a.

NAVÍO, J. A.; COLÓN, G.; MACÍAS, M.; REAL, C.; LITTER, M. I. Iron-doped titania semiconductor powders prepared by a sol-gel method. Part I: synthesis and characterization. *Applied Catalysis A: General*, v.177, p.111-120, 1999b.

NAVÍO, J. A.; MACIAS, M.; GARCIA-GÓMEZ, M.; PRADERA, M. A. Functionalisation *versus* mineralisation of some *N*-heterocyclic compounds upon UV-illumination in the presence of un-doped and iron-doped TiO_2 photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmenta*l, v.82, p.225-232, 2008.

NEGISHI, N.; SANO, T.; HIRAKAWA, T.; KOIWA, F.; CHAWENGKIJWANICH, C.; PIMPHA, N.; ECHAVIA, G. M. Photocatalytic detoxification of aqueous organophosphorus by TiO_2 immobilized silica gel. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.128, p.105-118, 2012.

NGUYEN, P. T.; AMIRI, O. Study of electrical double layer effect on chloride transport in unsatured concrete. *Construction and Building Materials*, v. 50, p.492-498, 2014.

NITOI, N.; ONCESCU, T.; OANCEA, P. Mechanism and kinetic study for the degradation of lindane by photo-Fenton process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.19, p.305-309, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n°.2, p. 400-408, 2007.

NT202 R-10-CRITÉRIOS E PADRÕES PARA LANÇAMENTOS DE EFLUENTES LIQUÍDOS Aprovada pela Deliberação CECA n°1007, de dezembro de 1986.

NUNES, J. A. Tratamento Físico-Químico de águas Residuárias industriais; 4a Edição; Gráfica Editora J. Andrade; Aracaju; Sergipe; Brasil; 2004.

OLIVEIRA, H. G.; Tratamento de efluentes por energia solar: fotocatálise heterogênea eletroassistida utilizando eletrodos de TiO_2 nanocristalino e células solares. Dissertação de Mestrado, IQ/UNICAMP, Campinas, 2008.

OLIVEIRA, A. S.; SAGGIORO, E. M.; BARBOSA, N. R.; MASSEI, A.; FERREIRA, L.F.V. ;MOREIRA, J.C.; Surface Photocatalysis : A Study of the Thickness of TiO_2 Layers on the Photocatalytic Decomposition of Soluble Indigo Blue Dye. *Revista de Chimie*, v. 62, n.4, 2011.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNHES-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Science of the Total Environment*, v.409, p.4141-4166, 2011.

PALAS, B.; ERSÖZ, G.; ATALAY, S. Heterogeneous photo Fenton-like oxidation of Procion Red MX-5B using walnut shell based green catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.324, p.165–174, 2016.

PALMA-GOYES, R. E.; SILVA-AGREDO, J.; GONZÁLEZ, I.; TORRES-PALMA, R.A.; Comparative degradation of índigo carmine by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes. *Electrochimica Acta*,v.140, p.427-433,2014.

PAPAVASSILIOU, G. C. Thee-and low-dimensional inorganic semiconductors. *Pergamon*, v.25, p.125-270, 1997.

PEDLOWSKI, M. A.; CANELA, M. C.; TERRA, M. A. DA C. Modes of pesticides utilization by Brazilian smallholders and their implications for human health and the environment. *Crop Protection*, v.31, p.113-118, 2012.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J. ; BYRNE, A. J.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.125, p.331-349, 2012.

PELEGRINI, R. T. *Tratamento de corante reativo e lignina sulfonato pelo processo fotocatalítico eletroquimicamente assistido.* 82f. Tese (Doutorado em química). Unicamp, Campinas - SP, Brasil, 1999.

PERREIRA, F. V., PANIAGO, E.; CARVALHO,C.R.; AFONSO, R. J. C. F.; Avaliação da presença de pesticidas n-metilcarbamatos e seus produtos degradação nas águas da região de Pará de Minas (MG) Brasil, Pesticidas: *R. Ecotoxicol e Meio Ambiente, Curitiba,* v.11, p.77-92, 2001.

PINJARI, A. B.; NOVIKOV, B.; REZENOM,Y. H.; RUSSEL, D. H.; WALES, M. E.; SIDDAVATTAM, D. Mineralization of acephate, a recalcitrant organophosphate initiated by a pseudomonad in environmental samples. *Plos One*, v.7, p.1-9, 2012.

Portaria Normativa IBAMA n°44, de 15 de Outubro de 1996. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA.

PRAMODINI, S.; POORNESH, P.; Third-order nonlinear optical response of indigo carmine under 633 nm excitation for nonlinear optical applications. *Optics & Laser Technology*, v.63, p.114-119, 2014.

RADFORD, P. P.; FRANCIS, C. G. *Journal Chemistry Soc.,Chem. Comn.*,p.520, 1983.

RESOLUÇÃO CONAMA 357/2005; De 17 de Março de 2005; Publicada no DOU; n53, de 10/03/2005, págs 58-63.

RESOLUÇÃO CONAMA 430/2011; De 13 de Maio de 2011; Publicada no DOU; n°92, de 16/05/2011, pág. 89.

REBELO, R. M.; VASCONCELOS, R. A.; BUYS, B. D. M. C.; REZENDE, J. A.; MORAES, K. DE O.; C.; OLIVEIRA, R. DE P. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Produtos pesticidas e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental – Brasília: Ibama, p.159, 2010.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, v.285, p.325-335, 2014.

RENGARAJ, S.; LI, X. Z.; TANNER, P. A.; PAN, Z. F.; PANG, G. K. H.; Photocatalytic degradation of methylparathion – an endrocrine disruptor by Bi^{3+} - doped TiO_2. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.247, p.36-43, 2005

RISSATO, S. R.; LIBÂNIO, M.; GIAFFERIS, G. P.; GERENUTTI, M. Determinação de pesticidas organoclorados em água de manancial, água potável e solo na região de Bauru. *Química Nova*, v.27, n5, p.739-743, 2004.

SACCO, O.; VAIANO, V.; SANNINO, D.; CIAMBELLI, P.; Visible light mineralization of spiramycin over photostructured N-doped TIO_2 up conversion phosphors. Article in press. *Journal of environmental sciencences*, v. xxx, p. xx-xx, 2016. (DOI:org/10.1016/j.jes.2016.02018)

SANTANA, V. S. Estudo da descoloração de efluentes industriais têxteis, sintéticos e naturais, pela ação fotocatalítica de óxidos semicondutores. 157f. Dissertação (Mestra em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringuá – PR, Brasil, 2002.

SAGGIORO, E. M. Efeito do dióxido de titânio na decomposição fotocatalítica de substâncias persistentes no ambiente: corantes têxteis e interferentes endócrinos. Tese de doutorado. Tese (Doutorado) Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2014.

SAGGIORO, E. M.; OLIVEIRA, A. S.; BUSS, D. F.; MAGALHAES, D. P.; PAVESI, T.; JIMENEZ, M.; MALDONADO, M. I.; FERREIRA, L. F. V.; MOREIRA, J. C. M. Photo-decolorization and ecotoxicological effects of solar compound parabolic collector pilot plant and artificial light photocatalysis of indigo carmine dye. *Dyes and Pigments*, v.113, p.571-580, 2015.

SAGGIORO, E. M.; OLIVEIRA, A. S.; MOREIA, J. C.; Heterogeneous Photocatalysis Remediation of Wastewater Polluted by Indigoid Dyes. *Textile Wastewater Treatment* – Chapter 5, 2016.

SAIEN, J.; OJAGHLOO, Z.; SOLEYMANI, A. R.; RASOULIFARD, M. H. Homogeneous and heterogeneous AOPs for rapid degradation of Triton X-100 in aqueous media via UV light, nano titania hydrogen peroxide and potassium persulfate. *Chemical Engineering Journal*, v.167, p.172–182, 2011.

SECULA, M. S.; CRETESCU, I.; PETRESCU, S. An experimental study of índigo carmine removal from aqueous solution by electrocoagulation. *Desalination*, v.277, p 227-235, 2011.

SENTHILNATHAN, J.; PHILIP, L. Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO_2. *Chemical Engineering Journal*, v.161, p.83-92, 2010.

SEERY, M. K.; GEORGE, R.; FLORIS, P.; PILLAI, S. C. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.189, p.258-263, 2007.

SHI, X.; ZHANG, R.; ZHANG, Q.; WANG, W. Mechanism and kinetic properties of OH-initiated atmospheric oxidation degradation of methamidophos in the presence of O_2/NO. *Chemical Physics Letters*, v. 651, p. 261-267, 2016.

SHEN, Z.; YUAN, D.; SU, Q.; ZHANG, H.; WANG, J.; ZHU, J.; LIU, J. Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for analysis of methamidophos in water and soil samples. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, v. 75, n°. 3, p.1-7, 2011.

SHARMA, S. D.; SAINI, K. K.; KANT, C.; SHARMA, C. P.; JAIN, S. C. Photodegradation of dye pollutant under UV light by nano-catalyst doped titania thin films. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.84, p.233-240, 2008.

SHARMA, V. K.; TRIANTIS, T. M.; ANTONIOU, M. G.; HE, X.; PELAEZ, M.; HAN, C.; SONG, W.; O'SHEA, K. E.; DE LA CRUZ, A. A.; KALOUDIS, T.; HISKIA, A.; DIONYDIOU, D. D. Destruction of microcystins by conventional and advanced oxidation processes: A review. *Separation and Purification Technology*, v.91, p.3-17, 2012.

SHAWAQFEH, A. T.; MOMANI, F. A. AL.; Photocatalytic treatment of water soluble pesticide by advanced oxidation Technologies using UV Light and solar energy. *Solar Energy*, v.84, p.1157-1165, 2010.

SILVA, T. A.; PEREIRA, G. F; FATIBELLO-FILHO, O.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. Electroanalytical sensing of indigo carmine dye in water samples using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.769, p.28-34, 2016.

SINDIVEG: Balanço 2015 – Setor de agroquímicos confirma queda de vendas. Conteúdo Especial. Disponível em: www.sindiveg.org.br/docs/balanco-2015.pdf. Acesso em 31 Jan. 2017.

SOBCZYK-GUZENDA, A.; OWEZAREK, S.; BATORY, D.; BALCERZAK, J. The effect of thermal annealing on Fe/TiO_2 coatings deposited with the help of RF PECVD method. Part I. Chemical and phase composition. Article in press. Ceramics International, v.xx, p.xx-xx, xxxx. (DOI:org/10.1016/j.ceramint.2016.11.105)

SOOD, S.; KUMAR, S.; UMAR, A.; KAUR,A.; MEHTA, S.K.; KANSAL, S. K. TiO_2 quantum dots for the photocatalytic degradation of indigo carmine dye. *Journal of Alloys and Compounds* v.650, p. 193-198, 2015

SPADATTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ADREIA, M. M.; Monitoramento do risco ambiental de pesticidas: princípios e recomendações. Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 42, 2004.

SPADAVECCHIA, F.; CAPPELLETTI, G.; ARDIZZONE, S.; BIANCHI, C. I.; CAPPELLI, S.; OLIVA, C.; SCARDI, P.; LEONI, M.; FERMO, P. Solar photoactivity of nano-N-TiO_2 from tertiary amine: role of defects and paramagnetic species. *Applied Catalysis B: Environmental*. v.96, p.314-322, 2010.

SREEJA, P. H.; SOSAMONY, K. J. A comparative study of homogeneous and heterogeneous photo-Fenton process for textile wastewater treatment. *Procedia Technology*, v. 24, p. 217 – 223, 2016.

STEINRITZ, D.; EYER, D.; EYER, F.; WOREK, F.; THIERMANN, H.; JOHN, H. Repetitive obidoxime treatment induced increase of red blood cell acetylcholinesteraseactivity even in a late phase of a severe methamidophos poisoning: A case report. *Toxicology Letters*, v. 244, p. 121–123, 2016.

SUROLIA, P. K.;TAYADE, R. J.; JASRA, R. V.; Effect of Anions on the Photocatalytic Activity of Fe(III) salts Impregnated TiO_2 . *Industria e Engineering Chemistry Research*, v 46, p.6196-6203, 2007

SUWANCHAWALIT, C., WONGNAWA,S.; SRIPRANG, P.; MEANHA,P.; Enhancement of the photocatalyst under visible light. *Ceramics International*, v.38, p.5201-5207, 2012.

TAMIMI, M.; QOURZAL, S.; BARKA, N.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU,Y. Methomyl degradation in aquous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation Purification Technology*, v.61, p.103-108, 2008.

TANKIEWICZ, M.; FENIK, J.; BIZIUK, M. Solventless and solvent-minimized sample preparation techniques for determining currently used pesticides in water samples: A review. *Talanta*, v.86, p.8-22, 2011.

TAYADE, R. J.; KULKARNI, R. G.; JASRA, R. V. Transition metal ion impregnated mesoporous TiO_2 for photocatalytic degradation of organic contaminants in water. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 45, p.5231-5238, 2006.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, F. J. *Processos Oxidativos Avançados – Conceitos* teóricos, Cardeno Temático; UNICAMP; Instituto de Quimica, v.3, 2004.

TIAN, B.; LI, C.; ZHANG, J. One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped TiO_2 with anatase and rutile bicrystalline phases. *Chemical Engineering Journal*, v.191, p.402-409, 2012.

TIEN, C.; LIN, M.; CHIU, W.; CHEN, C. S. Biodegradation of carbamate pesticides by natural river biofilms in different seasons and their effects on biofilm community structure. *Environmental Pollution*, v. 179, p. 95-104, 2013.

TOREM, M. L. Flotação aplicada à remoção de metais pesados. Série Tecnologia Mineral, 75p, 2003.

TOBALDI, D. M.; PULLAR, R. C.; SKAPIN, A. S.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Visible light activated photocatalytic behaviour of rare earth modified commercial TiO_2. *Materials Research Bulletin*, v.50, p.183-190, 2014.

TOMAŠEVIĆ, A.; KISS, E.; PETROVIĆ, S.; MIJIN, D. Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water. *Desalination*, v.262, p.228-234, 2010.

TORRES-LUNA, J. A.; SANABRIA, N. R.; CARRIAZO, J. G. Powders of iron (III)-doped titanium dioxide abtained by direct way from a natural ilmenite. *Powder Technology*, v.302, p.254-260, 2016.

UMUKORO, E. H.; PELEYEJU, G.; NGILA, J. C.; AROBITA, O. A. Photocatalytic degradation of acid blue 74 in water using Ag-Ag_2O-ZnO nanostructures anchored on grapheme oxide. *Solid State Sciences*, v. 51, p. 66-73, 2015.

VANHESUDEN, K.; WARREN, W. L.; VOIGT, J. A.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R. Impact of Pb doping on the optical and electronic properties of ZnO powders. *Applied Physics Letters*, v.67, p.1280-1282, 1995.

VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERMANN, J. Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine. *Journal of Catalysis*, v.201, p.46-59, 2001.

VIANNA, M. S.; Pesticidas em solos agrícolas de nova Friburgo, RJ: aplicação da metodologia enzimática de inibição da AChE e estudos da influência dos parâmetros de fertilidade do solo. Dissertação de mestrado. PUC-Rio – 2008.

WANG, R.; XIN, J.H.; YANG, Y.; LIU, H.; XU, L.; XU, L.; HU, J. The characteristics and photocatalytic activities of silver doped ZnO nanocrystallites. *Applied Surface Science*, v.227, p.312-317, 2004.

WEI, L.; SHIFU. C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. v.164, p.154-160, 2009.

YANG, G.; ZHAO, Y.; LU, X.; GAO, X. Adsorption of methomyl on marine sediments. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*,v. 264, 179–186, 2005.

YAHIAT, S.; FOURCADE, F.; BROSILLON, S.; AMRANE, A.; Photocatalysis as a pretreatment prior to a biological degradation of cyproconazole. *Desalination*, v.281, p.61–67, 2011.

YALÇIN,Y.; KILIÇ,M.; ÇINAR,Z.; Fe^{+3} doped TiO_2: A combined experimental and computational approach to the evaluation of visible light activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.99, p. 469-477, 2010.

YOUNES, S. B.; SAYDI, S.; Detoxification of Indigo carmine using a combined treatment via a novel trimeric thermostable laccase and microbial consortim. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v.87, p.62-68, 2013.

YU, JYA-JYUN. Removal of organophosphate pesticides from wastewater by supercritical carbon dioxide extraction. *Water Research*, v.36, p.1095-1101, 2002.

YU, W.; YANG, J.; SHI, Y.; SONG, J.; SHI, Y.; XIAO, J.; LI, C.; XU, X.; HE, S.; LIANG, S.; XU WU, X.; HU, J. Roles of iron species and pH optimization on sewage sludge conditioning with Fenton's reagent and lime. *Water Research*, v.95, p. 124-133, 2016.

ZANONI, B. V. M.; CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*. p.61-64, vol. 29, n°.174, 2001.

ZAPP, E.; BRONDAMI, D.; VIEIRA, I. C.; SCHEEREN, C. W.; DUPONT, J.; BARBOSA, A. M. J.; FERREIRA, V. S. Biomonitoring of methomyl pesticide by laccase inhibition on sensor containing platinum nanoparticles in ionic liquid phase supported in montmorillonite. *Sensors and Actuators B,* v.155 p.331-339, 2011.

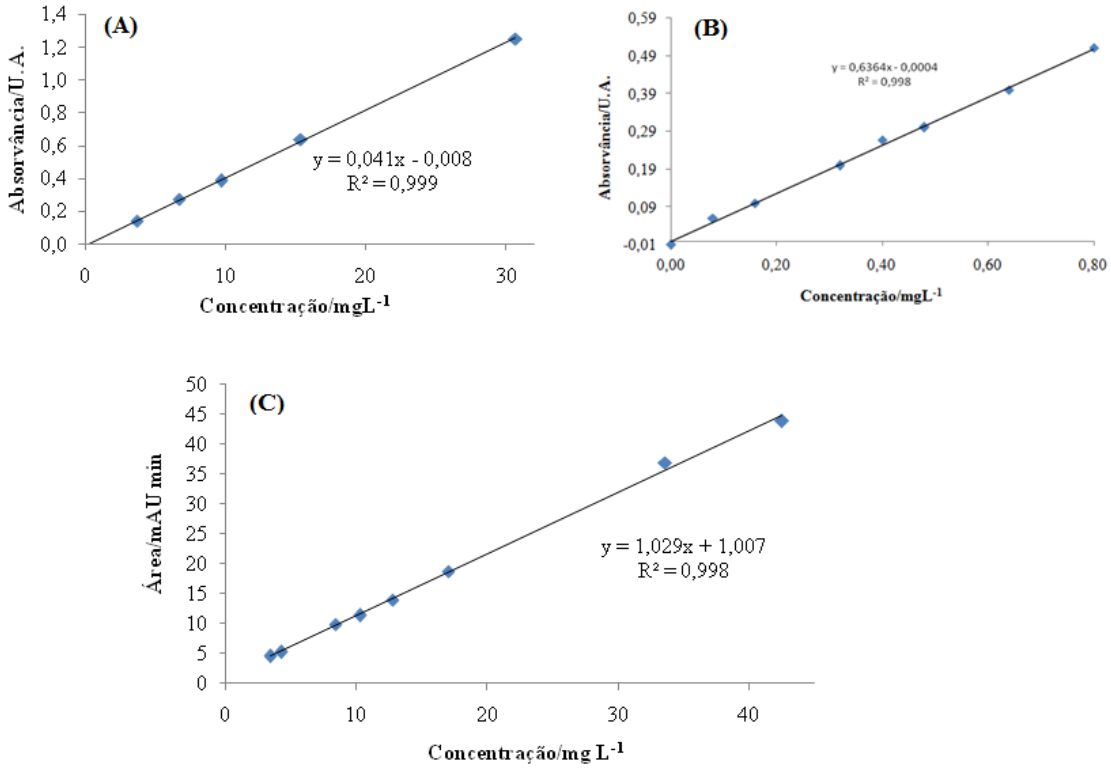
ZHANG, L.; YAN, F.; SU, M.; HAN, G.; KANG, P. A study on the degradation of methamidophos in the presence of nano-TiO_2 catalyst doped with Re. Russian *Journal of Inorganic Chemistry*, v.54, p.1210-1216, 2009.

ZHUANG, H.; HAN, H.; SHAN, S. Treatment of British Gas/Lurgi coal gasification wastewater using a novel integration of heterogeneous Fenton oxidation on coal fly ash/sewage sludge carbon composite and anaerobic biological process. *Fuel*, v. 178, p.155-162, 2016.

ZOLGHARNEIN, J.; BAGTASH, M.; ASANJARANI, N. Hybrid central composite design approach for simultaneous optimization of removal of alizarin red S and indigo carmine dyes using cetyltrimethylammonium bromide-modified TiO_2 nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* v.2, p.988-1000, 2014.

APÊNDICE A – Curvas analíticas.

Figura 1 – Curvas analíticas para a determinação da concentração do corante IC, metamidofós e metomil.



Legenda: A – Curva analítica de absorvância *versus* concentração do corante IC; B – Curva analítica para determinação da concentração de íons fosfato (metamidofós); C – Curva analítica para determinação da concentração de metomil (HPLC).
Fonte: O autor, 2017.

APÊNDICE B – Monitoramento da remoção da cor do corante IC.

Tabela 1 – Percentagens de descoloração do corante IC durante os experimentos de fotocatálise usando 0,01 g L^{-1} do catalisador em função do tempo de irradiação.

	Descoloração/%							
Tempo/min	Ti	Ti500	TiFe(Cl)	TiFe(N)	TiFe(Cl)500	TiFe(N)500	Ti500Fe(Cl)500	Ti500Fe(N)500
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	2,1	2,0	0,0	1,1	0,0	0,2	0,2	0,0
30	12,6	4,6	2,4	2,5	0,2	0,5	0,2	0,4
45	23,8	8,4	3,4	4,2	0,6	0,7	0,5	0,6
60	35,1	11,2	5,1	6,4	0,8	1,1	1,5	0,8
90	52,1	22,3	7,2	8,6	1,3	1,8	0,4	1,1
120	65,9	33,1	10,9	13,8	2,5	1,7	0,5	1,2
180	84,9	49,5	22,0	25,4	3,2	4,3	0,4	1,9
300	98,4	80,3	44,8	50,9	7,9	5,4	3,2	2,3

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 2 – Percentagens de descoloração do corante IC durante os experimentos de fotocatálise usando 0,1 g L^{-1} do catalisador em função do tempo de irradiação.

	Descoloração/%							
Tempo/min	Ti	Ti500	TiFe(Cl)	TiFe(N)	TiFe(Cl)500	TiFe(N)500	Ti500Fe(Cl)500	Ti500Fe(N)500
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	16,5	14,9	5,0	4,2	1.2	1,7	1,1	1,1
30	37,4	30,7	9,0	9,4	2,9	2,4	1,5	1,7
45	48,0	44,5	11,2	16,0	4,3	4,2	1,8	2,8
60	70,4	54,6	17,6	23,3	6,5	5,8	2,8	3.9
90	80,0	73,3	28,1	30,4	10,3	10,9	3,2	7,2
120	88,6	87,6	38,3	43,8	15,9	17,0	8,0	9,3
180	95,7	90,0	68,3	74,2	28,9	30,1	19,0	19,8
300	97,7	97,0	98,7	98,1	61,3	59,2	43,5	43,5

Fonte: O autor, 2017.

Tabela 3 – Percentagens de descoramento do corante IC utilizando a associação H_2O_2/catalisador em função do tempo, na ausência de radiação.

Tempo/min	Ti/H_2O_2	TiFe(Cl)/H_2O_2	TiFe(N)/H_2O_2	TiFe(Cl)500/H_2O_2	TiFe(N)500/H_2O_2
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,9	3,0	1,6	0,7	0,1
20	1,0	4,6	3,7	1,1	1,3
30	1,3	6,4	5,9	1,2	2,2
40	1,7	10,3	8,3	1,6	2,7
50	3,0	15,5	13,5	3,2	4,6

Fonte: O autor, 2017.

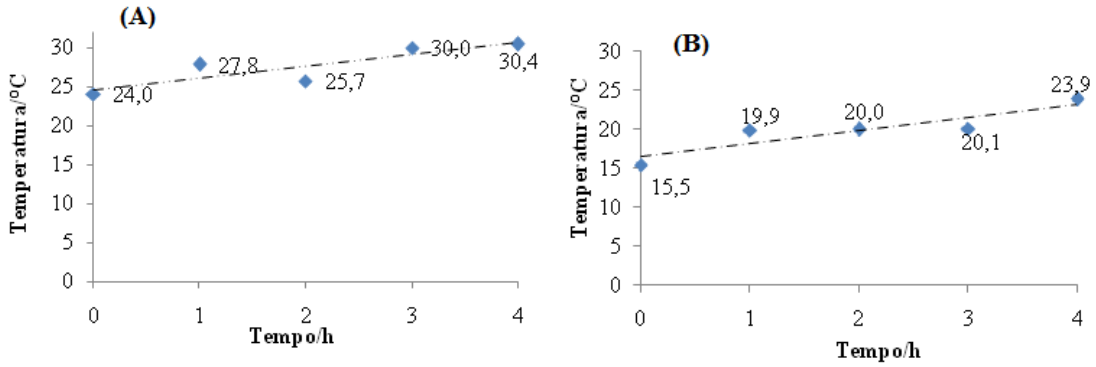
Tabela 4 – Percentagens de descoramento do corante IC utilizando as associações com o peróxido de hidrogênio em função do tempo de irradiação (luz visível).

	Descoloração/%					
Tempo/min	Vis/H_2O_2	Ti/H_2O_2	TiFe(Cl)/H_2O_2	TiFe(N)/H_2O_2	TiFe(Cl)500/H_2O_2	TiFe(N)500/H_2O_2
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,1	5,8	17,3	8,7	1,0	5,4
20	0,7	12,7	38,1	29,3	3,9	9,6
30	2,7	23,7	62,0	49,4	10,3	14,8
40	4,2	24,5	84,6	79,4	21,0	20,4
50	6,4	44,3	94,5	96,6	34,6	30,1

Fonte: O autor, 2017.

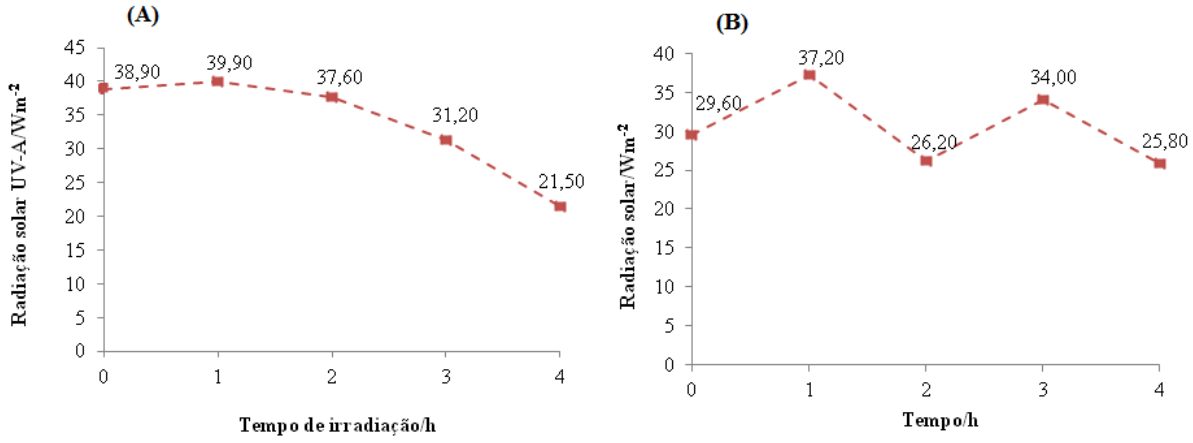
APÊNDICE C – Monitoramento da temperatura das soluções contendo pesticidas e as medidas das intensidades da radiação solar.

Figura 1 – Temperaturas das soluções contendo os pesticidas durante os ensaios sob radiação solar.



Legenda: A – Temperatura em função do tempo para Tamaron (metamidofós); B – Temperatura em função do tempo para Lannate (metomil).
Fonte: O autor, 2017.

Figura 2 – Evolução da intensidade da radiação UV-A sob as soluções contendo os pesticidas durante os ensaios.



Legenda: A – Intensidade da radiação em função do tempo para Tamaron (metamidofós); B – Intensidade da radiação em função do tempo para Lannate (metomil).
Fonte: O autor, 2017.